المساعد في :

الجزء الأول

الكيمياء

Chemistry

للصف السادس العلمي / الأحيائي

2017-2016



اعداد وطباعة

الأستاذ قاسم الناصري

07801575954

شرح مبسط ، ملاحظات مهمة ، حل التمارين

حل أسئلة الفصول، أسئلة وزارية ، أسئلة إثرائية

الجزء الأول

المساعد في :

الكيمياء

Chemistry

للصف السادس العلمي / الأحيائي

2017-2016

اعداد وطباعة

الأستاذ قاسم الناصري

07801575954

شرح مبسط ، ملاحظات مهمة ، حل التمارين

حل أسئلة الفصول ، أسئلة وزارية ، أسئلة إثرائية

كلمه :

كثيرةٌ هي الملازم المتوفره هذه الايام لمادة الكيمياء للصف السادس العلمي وهذه واحدةٌ اخرى و لايسعني ان اقول انها الافضل ولكن يمكن ان اقول انها متميزه عن البقيه لعدة اسباب منها :

① استخدام احدث برامج الاوفيس وورد في الطباعه وتصميم جميل لكي تكون مريحه اكثر للطالب

② وضع اسئلة الفصل المتعلقه بموضوع معين بجوار ذلك الموضوع وليس في نهاية الفصل كما هو دارج ، لكي يتمكن الطالب من الربط المباشر بين الموضوع وقوانينه والاسئله المتعلقه به

③ كثير من الاساتذه أما ان يكتبو ملازمهم بخط اليد وهذا غير مرغوب فيه احياناً أو يكلفون متخصص بالطباعه لطباعة ملزمته وهو طبعاً غير متخصص بالكيمياء وهذا يؤدي الى اخطاء طباعيه علميه كثيره قد تحيّر الطالب وتخفق في ايصال فكرة المدرس للطالب لذلك قررت طباعتها بنفسي

④ هذه النسخه من الملزمه هي الطبعه الاولى وهي خلاصة مجهود تجاوز الالف ساعة من العمل على الحاسبة وستكون خاضعه للتنقيح والتحديث المستمر من قبلي لمواكبة التغيرات التي من الممكن ان تحدث للمنهج ، وإضافة المزيد من الأسئلة والتمارين الاثرائية وفي حال وجود خطأ معين (غير مقصود) التمس العذر وارجو اعلامي خدمةً للمنفعة العامة وأنا شاكراً جدا سلفاً .

وأخيراً نتشرف بزيارتكم لنا على صفحتنا :

https://www.facebook.com/kaschemistry

وندعوكم للانضمام الى كروب (كيمياء اعدادي) على الفيس بوك :

https://www.facebook.com/groups/kaschemistry/

الاهداء ....

الى بلدي العراق الجريح لرد جزء من ديني له

الى طلبتي الاعزاء جميعاً وخصوصاً الطموحين منهم

الجديد في هذه الطبعة (الطبعة الثانية) :

- ☑ تنقيح الملزمة من بعض الاخطاء المطبعية
- ☑ اضافة نماذج من الاسئلة الوزارية للسنوات الاخيرة
- ☑ اضافة اسئلة اثرائية وخارجية

((قاسم الناصري / 07801575954))

الفصل الاول : الترموديناميك

مقدمه : الثروموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية والكهربائية للاستفادة منها في عمل المحركات وغيرها

ويفسر علم الثرمودينمك ظواهر عديدة اهمها :

1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.

2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.

3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.

4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.

ولا يهتم علم الثرموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير .

انواع الطاقه : يمكن يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة وتشمل الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود والطاقة الحركية طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات وغيرها .

ينص **القانون الاول للثرموداينمك** على ان : [الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكلٍ الى آخر]

وحدات الطاقة ودرجة الحرارة :

وحدة الطاقة حسب النظام الدولي SI هي الجول Jole : $1\ J = 1\ Kg.m^2/S^2$

وحدة درجة الحراره هي الكلفن K : $K = °C + 273$

الطاقة الحركيه (KE) : تساوي حاصل ضرب نصف في الكتله في مربع السرعه وتقاس بالجول :

$$KE = \frac{1}{2}\ m \cdot v^2$$

(يجب ان تكون الكتله بالكيلوغرام والسرعه بالمتر على الثانيه) .

مصطلحات ثرموداينمكية :

النظام : عبارة عن جزء معين من الكون(نهتم بدراسته) يتكون من مادة أو المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية أو تفاعلات كيميائية محدودة داخل حدود معينة حقيقية او تخيلية .

المحيط : جزء من الكون يقع خارج حدود النظام ويحيط به .

الكون (المجموعه) : مفهوم يطلق على النظام + المحيط .

النظام المفتوح : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط .مثل وعاء مفتوح يحتوي على ماء مغلي .

النظام المغلق : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام وليس مادته مع المحيط .مثل وعاء مغلق يحتوي على ماءمغلي

النظام المعزول : هو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام و مادته مع المحيط .مثل الثرموس .

خواص النظام : هي تلك المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

الحرارة Heat :

الحرارة : احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالرمز q تنتقل بين جسمين ، درجة حرارتهما مختلفة .

درجة الحرارة : هي مقياس للطاقة الحرارية ووحداتها °C و K .

تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة ΔT :

$$q \propto \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = C \times \Delta T \qquad : \Delta T = T_f - T_i$$

C : السعه الحراريه

T_f : درجة الحراره النهائيه ، T_i : درجة الحراره الابتدائيه

السعة الحرارية (C) Heat capacity : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها m غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/°C وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية ς بالعلاقه التاليه :

$$C = \varsigma \times m$$

الحرارة النوعية (ς) Specific heat : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها واحد غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/g.°C .

وعليه فأن :

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T$$

تمرين (1-1) : تغيرت درجة حرارة قطعه من المغنيسيوم كتلتها 10g من 25°C الى 45 °C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 45 - 25 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 20\ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad 205 = \varsigma \times 10 \times 20 \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 1.03\ \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 10) : قطعة من النحاس كتلتها 6 g سخنت من 21°C الى 124 °C ، احسب كمية الحراره بوحدات kJ اذا علمت ان الحراره النوعيه للنحاس J/g.°C 0.39 ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 124 - 21 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 103\ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 0.39 \times 6 \times 103 \quad \Rightarrow \quad q = 241\ \ J \xrightarrow{\div 1000} 0.241\ kJ$$

سؤال (1 – 9) : قطعه من الفضه كتلتها 360 g وسعتها الحراريه 86 J/ °C احسب حرارتها النوعيه ؟

الحل /

$$C = \varsigma \times m \quad \Rightarrow \quad 86 = \varsigma \times 360 \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 0.24 \ \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 11) : احسب كمية الحراره المنبعثه بوحدات kJ من 350 g زئبق عند تبريدها من 77 °C الى 12 °C اذا علمت ان الحراره النوعيه للزئبق 0.14 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 12 - 77 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = -65\ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 0.14 \times 350 \times -65 \quad \Rightarrow \quad q = 3185 \ \ J \xrightarrow{\div 1000} 3.2 \ \ kJ$$

سؤال (1 – 12) : اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25 °C الى 79 °C احسب كمية الحراره الممتصه بواسطة الايثانول اذا علمت ان الحراره النوعيه للايثانول 2.44 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 79 - 25 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 54\ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 2.44 \times 34 \times 54 \quad \Rightarrow \quad q = 4479.8 \ \ J$$

سؤال (1 – 13) : سخنت عينه من ماده مجهوله كتلتها 155 g من 25 °C الى 40 °C مما ادى الى امتصاص حراره مقدارها 5700 J احسب الحراره النوعيه لتلك الماده ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 40 - 25 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 15\ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad 5700 = \varsigma \times 155 \times 15 \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 2.45 \ \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 14) : 4.5 g من حبيبات الذهب امتصت 276 J عند تسخينها ، فاذا علمت ان الحراره الابتدائيه كانت 25 °C ، احسب درجة الحراره النهائيه التي سخنت اليها اذا علمت ان الحراره النوعيه للذهب 0.13 J/g.°C ؟

الحل /

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = \varsigma \times m \times (T_f - T_i) \quad \Rightarrow 276 = 0.13 \times 4.5 \times (T_f - 25) \quad \Rightarrow \quad T_f = 496.8\ °C$$

سؤال (1 – 16) : عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي 2.4 J/ °C فان درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار 0.12 °C ، احسب التغير في الاثالبي لذلك التفاعل ؟

الحل /

الحرارة المقاسة في المسعر الحراري q_P تساوي الى التغيير الانثالبي ΔH_r

$$\Delta H_r = q_P = C \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r = q_P = 2.4 \times 0.12 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r = q_P = 0.288\ kJ$$

حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy :

يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانثالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعل ويرمز له ΔH_r اي ان :

$$\Delta H_r = q_P$$

q_P : الحراره المقاسه عند ضغط ثابت

ويمكن حساب ΔH_r حسب المعادله :

$$\Delta H_r = \Delta H_{Products} - \Delta H_{Reactants}$$

عندما تكون ΔH_r قيمه موجبه فالتفاعل ماص للحراره وعندما تكون ΔH_r قيمه سالبه فالتفاعل باعث للحراره .

دالة الحالة State Function :

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير ، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير ومن امثلتها الانثالبي والانتروبي والطاقة الحره .

اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير .

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال .على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالبي :

$$\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_i$$

الخواص العامة للمواد :

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

1 – الخواص الشاملة (Extensive Properties) : وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ .

2– الخواص المركزة (Intensive Properties) : وتشمل جميع الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

الكيمياء الحرارية Thermochemistry :

هو العلم الذي يهتم بدراسة الحرارة الممتصة والمنبعثة نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية أي تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انثالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية .

فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + Energy$$ تفاعل كيميائي

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + Energy$$ تغير فيزيائي

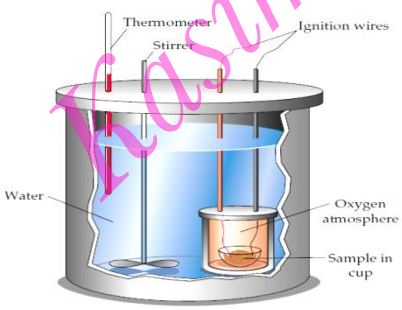
اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $2HgO_{(s)} + Energy \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$

تغير فيزيائي $H_2O_{(s)} + Energy \longrightarrow H_2O_{(l)}$

ملاحظه : عندما تكتب الطاقه Energy في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص وعندما تكتب في جهة النواتج فالتفاعل باعث .

قياس انثالبي التفاعل :



يمكن قياس حرارة التفاعل المنبعثة أو المتحرره باستخدام المسعر الحراري (Calorimeter) الذي هو عباره عن : وعاء للتفاعل توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة مغمور في كمية معينة من الماء(معروفة الكتلة)موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً وتحت ضغط ثابت . وبما ان الحرارة المنبعثه من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة الحاصله في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة .

تمرين (1- 2) : اذا تم حرق 3g من مركب الهيدرازين N_2H_4 (M=32 g/mol) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحراره النوعيه للماء 4.2 J/g.°C) فأن درجة الحراره ترتفع من 24.6 °C الى 28.2 °C ، احسب كمية الحراره المنبعثة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق 1mol من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 28.2 - 24.6 \Rightarrow \Delta T = 3.6\ °C$

$q = \varsigma \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 4.2 \times 1000 \times 3.6 \Rightarrow q = -15120\ J$

$n_{N_2H_2} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{N_2H_2} = \frac{3}{32} \Rightarrow n_{N_2H_2} = 0.094\ g/mol$

$\frac{-15120}{0.094} = \frac{q}{1} \Rightarrow q = -160851\ J/mol = \Delta H \xrightarrow{\div 1000} -161\ kJ/mol$

سؤال (1 – 17) : اذا تم حرق عينه كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH_3COOH كتلته المولية 60 g/mol بوجود كميه وافيه من الاوكسجين وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء (حرارته النوعيه 4.2 J/g.°C) اذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24 °C الى 28 °C احسب كمية الحراره التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض ، على فرض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 28 - 24 \Rightarrow \Delta T = 4\ °C$

$q = \varsigma \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 4.2 \times 750 \times 4 \Rightarrow q = -12600\ J$

$n_{CH_3COOH} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{CH_3COOH} = \frac{1.5}{60} \Rightarrow n_{CH_3COOH} = 0.025\ g/mol$

$\frac{-12600}{0.025} = \frac{q}{1} \Rightarrow q = \Delta H = -504000\ J/mol$

المعادلة الكيميائية الحرارية :

هي معادله كيميائيه موزونه تعبر عن تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي بدلالة الرموز والارقام وتبين مايلي :

① قيمة واشارة التغير في الانثالبي المصاحبة (ΔH) للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة (التفاعل باعث) او موجبة (التفاعل ماص) :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890\ kJ/mol$$

ويمكن تضمين الحرارة الممتصة أو المنبعثه في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة أو مع المواد الناتجة وعلى الشكل الاتي:

$$H_2O_{(s)} + 6\ kJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ kJ/mol$$

② يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s , l , g , aq كما في المعادلات المذكوره اعلاه حيث ان : s (sold) صلب ، l (liquid) سائل ، g (gas) غاز ، aq (aqueous) محلول مائي

③ اذا تم عكس العمليه (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالبي التفاعل تتغير مع بقاء قيمتها :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H = -6\ kJ/mol$$

④ عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$2H_2O_{(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 2 \times 6\ kJ/mol = 12\ kJ/mol$$

انثالبي التفاعل القياسية (ΔHr°) :

هي مقدار التغير في حرارة التفاعل نتيجة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والمقاسه عند الظروف القياسيه STP (1 atm , 25 °C or 298 K) ، ويقاس بوحدة kJ/mol

انثالبي التكوين القياسية (ΔHf°) :

هو كمية الحرارة اللازمة (الممتصه أو المنبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية ، ويقاس بوحدة kJ/mol .

(من أعجب برأيه ضل ومن استغنى بعقله زل)

ملاحظات :

① العناصر الاساسيه (الحره) بأثبت صورها هي حالتها القياسية المتواجد عليها عند الظروف القياسية فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق حالته السائله والمغنسيوم حالته الصلبه .

② لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية وعندها سوف نعتمد الاكثر ثباتاً مثل كاربون (C) الكرافيت اثبت من كاربون الماس والكبريت المعيني (S) اثبت من الكبريت الموشوري والفسفور الاحمر (P_4) اثبت من الفسفور الابيض .

③ دائما ماتظهر كسور في المعادلة الحرارية ، ويعود سبب ذلك لكتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه .لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة بما يتلائم وتكوين مول واحد من المادة الناتجه .

④ كل معادلة حرارية تحقق شروط انثالبي التكوين لابد وأن تحقق شروط انثالبي التفاعل القياسية .لكن ليس بالضروره ان كل معادلة تحقق شروط انثالبي التفاعل يمكن ان تحقق شروط انثالبي التكوين القياسية فمثلاً التفاعل :

$$H_{2(g)} + Br_{2(l)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -72\ kJ$$

انثالبي التفاعل القياسي كما هو مذكور -72 kJ وللحصول على انثالبي التكوين القياسيه يجب قسمة المعادله على 2 حتى تمثل تكوين مول واحد :

$$\Delta H_f^\circ (HBr) = \frac{1}{2}\ \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2}\ kJ/mol = -36\ kJ/mol$$

⑤ كل انثالبي تكوين يساوي انثالبي التفاعل ، ولكن ليس كل انثالبي تفاعل هو انثالبي تكوين .

$\Delta Hr^\circ = \Delta Hf^\circ \times n$ (عدد مولات المادة المتكونة) ⇨ $\Delta Hf^\circ = \frac{\Delta Hr^\circ}{n}$

مثال (1 – 4) : اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية ΔHr° لها الى قيمة انثالبي التكوين القياسية ΔHf° للمركبات المتكونة ؟

$$(1)\quad 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = 1625\ kJ$$

$$(2)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -394\ kJ$$

$$(3)\quad CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = 283\ kJ$$

الحل /

① لا تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسية لان الناتج 2 مول

② تساوي ΔHr° له الى ΔHf° لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد ومن عناصره الاساسيه باثبت صورها

③ لا تساوي ΔHr° له الى ΔHf° لان أحد المواد المتفاعلة ليست عناصر اساسية ⇦ CO .

تمرين (1- 3) : اذاعلمت ان حرارة التكوين القياسيه ΔHf° لحامض الكبريتيك H_2SO_4 تساوي -811 kJ/mol اكتب المعادله الكيميائيه الحراريه للتفاعل بحيث تكون ΔHr° مساويه الى ΔHf° ؟

الحل /

$$H_{2\,(g)} + S_{(rhombic)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta Hf^\circ = -811\ kJ/mol$$

تمرين (1-4) : احسب انثالبي التفاعل القياسية ΔHr° للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° لفلوريد الهيدروجين HF تساوي : -271 kJ/mol

$H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$ ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من HF) تساوي -271 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من HF لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr^\circ = 2 \times \Delta H_f^\circ \Rightarrow \Delta Hr^\circ = 2 \times -271 \Rightarrow \Delta Hr^\circ = -542 \ kJ$$

تمرين (1-5) : احسب انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل الاتي : $2Al_2O_{3(S)} \longrightarrow 4Al_{(S)} + 3O_{2(g)}$ اذا علمت ان حرارة التكوين القياسيه لاوكسيد الالمنيوم تساوي -1670 kJ/mol ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من Al_2O_3) تساوي -271 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من Al_2O_3 لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr^\circ = 2 \times \Delta H_f^\circ \Rightarrow \Delta Hr^\circ = 2 \times -1670 \Rightarrow \Delta Hr^\circ = -3340 \ kJ$$

انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_C° :

هو كمية الحراره المنبعثه نتيجة حرق مول واحد من اي ماده حرقا تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسيه (1 atm , 25 °C) وتقاس بوحدة kJ/mol .

ملاحظات :

① تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد مع الاوكسجين حرقاً تاماً بوجود وفرة من الاوكسجين .

② حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين اكاسيدها .

③ حرق المواد العضويه مع الاوكسجين ينتج H_2O و CO_2 و طاقه .

④ جميع تفاعلات الاحتراق باعثه للحراره .

⑤ الشرط الاساسي لتساوي ΔHr° مع ΔH_C° هو حرق مول واحد من الماده مع الاوكسجين :

$$\Delta Hr^\circ = \Delta H_C^\circ \times n \ \text{(عدد مولات المادة المحترقة)}$$

⑥ من المهم جدا موازنة معادلة الاحتراق ولموازنة معادلة الاحتراق نبدأ بموازنة C ثم H ثم O وحسب مايلي :

المعادلة العامة الموزونة لأحتراق المواد العضوية : $C_xH_yO + w\,O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + Energy$

w : [عدد ذرات O في النواتج – عدد ذرات O في المركب العضوي (أن وجدت)] ÷ 2

تمرين (1-6) : اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذاعلمت ان : $\Delta H_C^\circ(C_3H_8) = -2219 \ kJ/mol$ ؟

الحل /

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H_C^\circ(C_3H_8) = -2219 \ kJ/mol$$

سؤال (1 – 20) : احسب التغيير في انثالي التكوين القياسية لمركب Al_2O_3 والتغير في انثالبي الاحتراق القياسيه للالمنيوم للتفاعل :

$$4Al_{(s)} + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_{3\,(s)} \qquad \Delta Hr° = -3340\ kJ$$

الحل /

التغير في انثالبي التكوين القياسيه لاي ماده من عناصرها الاساسيه باثبت صورها يجب ان يكون لمول واحد والمعادله اعلاه هي لتكوين مولين من اوكسيد الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 2 :

$$\Delta H_f° \ (Al_2O_3) = \frac{\Delta Hr°}{2} \Rightarrow \frac{-3340}{2} \Rightarrow -1670\ kJ$$

التغير في انثالبي الاحتراق لاي ماده يجب ان يكون لمول واحد فقط والمعادله اعلاه هي لاحتراق 4 mol من الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 4 :

$$\Delta H_c° \ (Al) = \frac{\Delta Hr°}{4} \Rightarrow \frac{-3340}{4} \Rightarrow -835\ kJ$$

انثالبي التغيرات الفيزيائيه :

توجد الماده بثلاث اطوار هي الحاله السائله والحاله الصلبه والحاله الغازيه ، والتغير الفيزيائي هو عملية تحول الماده من طور الى آخر مع بقاء خواصها وتركيبها الكيميائي .

انثالبي التبخر ΔH_{vap} : كمية الحراره الممتصه عند تبخر مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التكاثف بعكس الاشاره

انثالبي التكاثف ΔH_{cond} : كمية الحراره المنبعثه عند تكاثف مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التبخر بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond}$$

انثالبي الانصهار ΔH_{fus} : كمية الحراره الممتصه عند انصهار مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانجماد بعكس الاشاره .

انثالبي الانجماد ΔH_{crest} : كمية الحراره المنبعثه عند انجماد مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانصهار بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest}$$

تمرين (1- 7) : اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك الثلجي CH_3COOH يساوي 5.11 kJ/mol احسب انثالبي الانجماد لهذا الحامض ؟

الحل /

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest} \Rightarrow \Delta H_{crest} = -5.11\ kJ/mol$$

طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية :

اولا : طريقة استخدام قانون هيس :

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة .لذا يتم اللجوء الى قياس انثالبي التفاعل بطريقة غير مباشره .

قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) .

حيث يتم تجزئة التفاعل الرئيسي الى تفاعلات ثانويه يمكن حساب انثالبي التفاعل لها ومن ثم بالجمع الجبري لهذه التفاعلات الثانويه بعد تعديلها (أي ضربها أو قسمتها على عدد معين أو عكسها) بما يتلائم والحصول على نفس معادلة التفاعل الرئيسي تماماً .

ملاحظه :

1- عند ضرب أو قسمة المعادله على عدد معين يستخدم نفس الاجراء على قيمة ΔHr°

2- عند قلب (عكس) معادلة التفاعل تقلب اشارة ΔHr° .

تمرين (1- 8) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للاستلين $C_2H_{2\,(g)}$ من عناصره الاساسيه : $2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_{2\,(g)}$

اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه :

① $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -394 \; kJ/mol$

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -286 \; kJ/mol$

③ $2C_2H_{2\,(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -2599 \; kJ/mol$

الحل /

تضرب المعادله ① ×2 لتصبح كمايلي :

④ $2C_{graphite} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -788 \; kJ/mol$

تقلب المعادله ③ وتقسم على 2 لتصبح كمايلي :

⑤ $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_{2\,(g)} + \frac{5}{2} O_{2(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = 1299 \; kJ/mol$

وبجمع المعادلات ② و ④ و ⑤ :

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -286 \; kJ/mol$

④ $2C_{graphite} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -788 \; kJ/mol$

⑤ $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_{2\,(g)} + \frac{5}{2} O_{2(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = 1299.5 \; kJ/mol$

$2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_{2\,(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = 225.5 \; kJ/mol$

سؤال (1 – 21) : اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية ، ثم من المعادلات الحرارية الآتية عند STP :

① $H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \longrightarrow 2HCl_{\,(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -185 \; kJ$

② $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{\,(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = -484 \; kJ$

احسب ΔHr° للتفاعل الاتي :

$4HCl_{\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2Cl_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(g)}$ $\quad \Delta Hr^\circ = ? \; kJ$

الحل /

ينص قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) ، ان فائدة قانون هيس تكمن في امكانية قياس انثالبي التفاعلات التي لايمكن قياسها بشكل مباشر لكون حدوثها غير ممكن لبطئها او لتكون نواتج جانبية.

تقلب المعادله ① وتضرب×2 لتصبح كمايلي :

③ $4HCl_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = +370$ kJ

وبجمع المعادلتين ② و ③ :

② $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -484$ kJ

③ $4HCl_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -370$ kJ

$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -114$ kJ

سؤال (1 – 22) : اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :

① $\frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 33$ kJ

② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 11$ kJ

احسب ΔHr° للتفاعل الاتي : $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله ① وتضرب×2 لتصبح كمايلي :

③ $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -66$ kJ

وبجمع المعادلتين ② و ③ :

② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 11$ kJ

③ $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -66$ kJ

$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -55$ kJ

سؤال (1 – 23) : اذا كان لديك المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :

① $FeO_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 25$ kJ

② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr^\circ = -318$ kJ

③ $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -242$ kJ

احسب ΔHr° للتفاعل الاتي : $3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله ① وتضرب×3 لتصبح كمايلي :

④ $3Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -75$ kJ

تقلب المعادله ③ لتصبح كمايلي :

⑤ $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 242$ kJ

وبجمع المعادلات ② و ④ و ⑤ :

② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr^\circ = -318$ kJ

④ $3Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -75$ kJ

⑤ $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 242$ kJ

$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -151$ kJ

سؤال (1 – 35) : اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO , H_2 , CH_3OH بوحدات kJ/mol هي على التوالي : (284– ، 286– ، 727–) احسب $\Delta Hr°$ باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي : $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ ؟

الحل /

① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta Hr° = -284$ kJ/mol

② $H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -286$ kJ/mol

③ $CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O$ $\Delta Hr° = -727$ kJ/mol

تضرب المعادله ② ×2 لتصبح كمايلي :

④ $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -572$ kJ/mol

تقلب المعادله ③ لتصبح كمايلي :

⑤ $CO_{2\,(g)} + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)}$ $\Delta Hr° = +727$ kJ/mol

وبجمع المعادلات ① و ④ و ⑤ :

① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}\cancel{O_2}_{(g)} \longrightarrow \cancel{CO_2}_{(g)}$ $\Delta Hr° = -284$ kJ/mol

④ $2H_{2\,(g)} + \cancel{O_2}_{(g)} \longrightarrow \cancel{2H_2O}_{(g)}$ $\Delta Hr° = -572$ kJ/mol

⑤ $\cancel{CO_2}_{(g)} + \cancel{2H_2O} \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}\cancel{O_2}_{(g)}$ $\Delta Hr° = +727$ kJ/mol

$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ $\Delta Hr° = -129$ kJ/mol

ثانيا : طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية :

يمكن ايجاد انثالبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم انثالبي التكوين القياسيه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وحسب العلاقه :

$$\Delta Hr° = \sum n\,\Delta Hf°_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf°_{(reactants)}$$

ملاحظات :

1- n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجه

2– انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر ⇦ لماذا ؟

3– مصطلح اثبت صوره يعني حالته التي يتواجد عليها العنصر عند STP

4– غالباً ماتعطى معادلة التفاعل في السؤال بشكل موزون والا يجب موازنتها

5– حرارة التكوين = حرارة التفكك بعكس الاشاره

تمرين (1 - 9) : يحترق البنزين C_6H_6 في الهواء ليعطي ثاني اوكسيد الكربون الغاز والماء السائل احسب $\Delta Hr°$ لهذا التفاعل اذا علم :

$\Delta Hf°\,(C_6H_{6\,(l)}) = -49$ kJ/mol , $\Delta Hf°\,(CO_{2\,(g)}) = -394$ kJ/mol , $\Delta Hf°\,(H_2O_{(l)}) = -286$ kJ/mol

الحل / نكتب معادلة الاحتراق :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 6\times \Delta H_f^\circ(CO_{2\,(g)}) + 3\times \Delta H_f^\circ(H_2O_{\,(l)}) - \sum \Delta H_f^\circ(C_6H_{6\,(l)}) + \frac{15}{2}\times \Delta H_f^\circ(O_{2\,(g)})$$

$$\Delta Hr^\circ = [\,6\times(-394) + 3\times(286)\,] - [\,(+49) + (\tfrac{15}{2}\times 0)\,]$$

$$\Delta Hr^\circ = -3273\ \text{kJ/mol}$$

سؤال (19 – 1) : في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستلين C_2H_2 (M=26 g/mol) فوجد ان كمية الحراره المنبعثه من الاحتراق تساوي 130 kJ ، احسب انثالية التكوين القياسيه للاستلين اذا علمت ان :

$\Delta H_f^\circ(CO_{2\,(g)}) = -393.5$ kJ/mol , $\Delta H_f^\circ(H_2O_{\,(l)}) = -286$ kJ/mol

الحل /

نكتب معادلة الاحتراق للأستلين :

$$C_2H_{2\,(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(l)}$$

$$n_{(C_2H_2)} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{(C_2H_2)} = \frac{2.6}{26} \Rightarrow n_{(C_2H_2)} = 0.1\ \text{mol}$$

$$\frac{0.1}{-130} = \frac{1}{\Delta Hr^\circ} \Rightarrow \Delta Hr^\circ = -1300\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times \Delta H_f^\circ(CO_{2\,(g)}) + \Delta H_f^\circ(H_2O_{\,(l)}) - \sum \Delta H_f^\circ(C_2H_{2\,(g)}) + \frac{5}{2}\times \Delta H_f^\circ(O_{2\,(g)})$$

$$-1300 = [\,2\times(-393.5) + (-286)\,] - [\,\Delta H_f^\circ(C_2H_{2\,(g)}) + (\tfrac{5}{2}\times 0)\,]$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_{2\,(g)}) = 227\ \text{kJ/mol}$$

سؤال (25 – 1) : احسب ΔHr° للتفاعل الآتي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

$$2NH_{3\,(g)} + 3O_{2\,(g)} + 2CH_{4\,(g)} \longrightarrow 2HCN_{\,(g)} + 6H_2O_{\,(g)}$$

اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = -46$ kJ/mol , $\Delta H_f^\circ(CH_{4\,(g)}) = -75$ kJ/mol

$\Delta H_f^\circ(HCN_{(g)}) = 135$ kJ/mol , $\Delta H_f^\circ(H_2O_{\,(g)}) = -242$ kJ/mol

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times \Delta H_f^\circ(HCN_{\,(g)}) + 6\times\Delta H_f^\circ(H_2O_{\,(g)}) -$$

$$\sum 2\times\Delta H_f^\circ(NH_{3\,(g)}) + 3\times \Delta H_f^\circ(O_{2\,(g)}) + 2\times\Delta H_f^\circ(CH_{4\,(g)})$$

$$\Delta Hr^\circ = [\,2\times(135) + 6\times(-242)\,] - [\,2\times(-46) + (3\times 0) + 2\times(-75)\,]$$

$$\Delta Hr^\circ = -940\ \text{kJ/mol}$$

سؤال (1 – 26) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للمركب $HPO_{3\,(s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$$P_4O_{10\,(s)} + 4HNO_{3\,(l)} \longrightarrow 4HPO_{3\,(s)} + 2N_2O_{5\,(g)} \qquad \Delta Hr^\circ = -180\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ\,(P_4O_{10\,(g)}) = -2948\ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\,(HNO_{3\,(g)}) = -174\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ\,(N_2O_{5\,(g)}) = -43\ kJ/mol$$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 4\times\ \Delta H_f^\circ\,(HPO_{3\,(S)}) + 2\times\Delta H_f^\circ\,(N_2O_{5\,(g)}) - \sum\ \Delta H_f^\circ\,(P_4O_{10\,(g)}) + 4\times\Delta H_f^\circ\,(HNO_{3\,(g)})$$

$$-180 = [\ 4\times\ \Delta H_f^\circ\,(HPO_{3\,(g)}) + 2\times(-43)\,] - [\ (-2948) + (4\times(-174)\,)\ ]$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_f^\circ\,(HPO_{3\,(s)}) = -943.5\ kJ/mol$$

العمليات التلقائية :

تعرف العملية التلقائية بانها عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ، مثل : سقوط الماء من اعلى الشلال ، انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد ، انجماد الماء النقي تلقائياً تحت الصفر المئوي ، صدأ الحديد ، تتفاعل قطعة الصوديوم مع الماء بشده ، تمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء .

س / ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً ؟

ج / لانها تؤدي الى انخفاض في طاقة النظام الكلية(طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، أي ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام . ولوحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالبي (التفاعلات الباعثة للحرارة) تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية .

س / هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة ؟

ج / لايمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، مثل : ذوبان كلوريد الامونيوم في الماء ، وتفكك اوكسيد الزئبق ، وانصهار الجليد وتبخر الماء في درجة حرارة الغرفة .

وعليه : لايمكننا التنبؤ بتلقائية التفاعل سواء كان باعثاً او ماصاً للحرارة .لذلك تم اللجوء الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

سؤال (1 – 28) : ماذا نعني بالعملية التلقائية .وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية ؟

الحل /

العملية التلقائية : اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ومن امثلة العمليات التلقائية سقوط الماء من اعلى الشلال وذوبان قطعة السكر وعكس تلك العمليات اي صعود الماء الى اعلى الشلال وتجمع السكر الى شكله الابتدائي هي عمليات غير تلقائية.

سؤال : اي من العمليات الآتية تلقائية وايها غير تلقائية :

أ)ذوبان ملح الطعام في الماء. ب)تسلق قمة إيفرست. ج)انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر.

د)فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات .

الحل /

أ)عملية تلقائية ب)عملية غير تلقائية ج)عملية تلقائية د)عملية غير تلقائية

الانتروبي Entropy (S) :

دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر مقياس للعشوائيه أو لاانتظام النظام وهي تتناسب طردياً معه ولايمكن قياس القيمه المطلقه لها وانما يمكن قياس مقدار التغير الحاصل فيها : $\Delta S_r = S_f - S_i$; f : نهائي ، i : ابتدائي ، وتقاس بوحدة J/K.mol

فاذا كانت قيمة ΔS_r مقدار موجب فهذا يعني زياده في العشوائيه ، واذا كانت قيمة ΔS_r مقدار سالب فهذا يعني نقصان في العشوائيه ، وعليه يمكن القول ان جميع التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه التي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زياده في الانتروبي (العشوائيه)

علل / تؤدي عملية الانصهار الى زياده في الانتروبي ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات عند الانصهار تبدأ بالحركة خارج الشبكة البلورية بعد ان كانت محصورة في مواقع ثابتة مما يزيد من عشوائيتها

علل / تؤدي عملية التبخر الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / تكون الذرات او الجزيئات في الحالة السائلة في حالة تجاذب قوي ومنتظمة بنظام هيكلي وعند التبخر فانها تتحرك خارج النظام الهيكلي للماء مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي .

علل / الانتروبي في عملية التبخر اكبر من تلك التي في عملية الانصهار ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكبر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

علل / تؤدي العمليات التي تجري في المحلول دائما الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / عند ذوبان المادة الصلبة في الماء ينكسر النظام الهيكلي المنتظم لها وكذلك جزء من النظام الهيكلي للمذيب (الماء) وعليه سيكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معا .

علل / يؤدي التسخين الى زيادة الانتروبي ؟

ج / لانه يؤدي الى : 1 – زيادة الحركات الانتقالية للجزيئات 2 – زيادة الحركات الدورانية والاهتزازية

3– ازدياد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركه الجزيئية .

س / ماهي العوامل التي تزيد من الانتروبي عند اذابة ماده ايونيه مثل NaCl ؟

ج / أ – عملية تكوين المحلول (خليط المذاب مع المذيب) ب – تفكك المركب الصلب الى ايونات .

سؤال (1 – 30) : عرف الانتروبي وماهي وحداته حسب النظام الدولي (SI) ؟ الجواب : اعلاه

تمرين (1 - 10) : كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية:

أ) تكثف بخار الماء.
ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع
ج) تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C
د) تسامي اليود الصلب

الحل /

أ- تحول بخار الماء الى سائل(تكثيف)يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ب- تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ج- يزيد تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C عشوائية النظام مما يؤدي الى زيادة في الانتروبي .

د- تسامي اليود الصلب اي تحوله من الطور الصلب الى الطور الغازي يزيد من عشوائية النظام وبالتالي يزيد من الانتروبي.

اثراء : كيف يتغير انتروبي النظام (تزداد ام تقل) في كل مما يلي من العمليات :

أ) ذوبان مادة صلبة في مذيب
ب) تجمد سائل
ج) تحول بخار الى صلب
د) تكثف بخار الى سائل.
هـ) تسامي مادة صلبة
و) ذوبان اليوريا في الماء.

الحل /

أ) تنتشر جزيئات المادة الصلبة في المذيب مما يؤدي الى زيادة العشوائية لذا تزداد انتروبي هذا النظام.

ب) تجمد سائل هي تحول السائل الى صلب اكثر انتظاماً لذا تقل الانتروبي لزيادة الانتظام.

ج) تحول البخار الى صلب اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

د) تحول البخار الى سائل اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

هـ) التسامي هو تحول المادة من الطور الصلب الى الطور الغازي دون المرور بالحالة السائلة لذا فالعملية يصاحبها ازدياد اللاانتظام اي زيادة في الانتروبي.

و) تنتشر جزيئات اليوريا الصلبة في الماء مما يؤدي الى الزيادة في العشوائية اي تزداد الانتروبي.

حساب الانتروبي القياسية $\Delta Sr°$ للتفاعلات الكيميائية :

يمكن ايجاد التغير في انتروبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم الانتروبي المطلقه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وحسب العلاقه :

$$\Delta Sr° = \sum n S°_{(products)} - \sum n S°_{(reactants)}$$

☑ n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجه

☑ وحدات الانتروبي حسب SI هي : J/K.mol

☑ انتروبي العنصر الحر بأثبت صوره لايساوي صفر بل له قيمه محدده . (تذكّر ان انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر)

تمرين (1 - 11) : احسب التغير في الانتروبي المطلقة ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسيه :

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3\,(s)}$$

اذا علمت ان : $S^\circ(Fe_2O_{3\,(s)}) = 87\ J/K.mol$ ، $S^\circ(O_{2\,(g)}) = 205\ J/K.mol$ ، $S^\circ(Fe_{(s)}) = 27\ J/K.mol$ ؟

الحل /

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta S_r^\circ = [2S^\circ(Fe_2O_{3\,(s)})] - [4S^\circ(Fe_{(s)}) + 3S^\circ(O_{2\,(g)})]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times (87)] - [4 \times (27) + 3 \times (205)]$$

$$\Delta S_r^\circ = -549\ J/K.mol$$

سؤال (1 – 27) : احسب ΔS_r° للتفاعل الاتي عن درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$:

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \longrightarrow 2NH_{3\,(g)}$$

، اذا علمت ان : $S^\circ(NH_{3\,(s)}) = 193\ J/K.mol$ ، $S^\circ(H_{2\,(g)}) = 131\ J/K.mol$ ، $S^\circ(N_{2\,(g)}) = 192\ J/K.mol$ ؟

الحل /

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta S_r^\circ = [2S^\circ(NH_{3\,(s)})] - [S^\circ(N_{2\,(g)}) + 3S^\circ(H_{2\,(g)})]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times (193)] - [(192) + 3 \times (131)]$$

$$\Delta S_r^\circ = -199\ J/K.mol$$

سؤال (1 – 32) : احسب ΔS_r° للتفاعل الاتي عند STP :

$$SiH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow SIO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

اذا علمت ان: $S^\circ(O_{2\,(g)}) = 205\ J/K.mol$ ، $S^\circ(SiH_{4\,(g)}) = 206\ J/K.mol$

$S^\circ(SIO_{2\,(s)}) = 42\ J/K.mol$, $S^\circ(H_2O_{(l)}) = 70\ J/K.mol$

الحل /

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta S_r^\circ = [S^\circ(SIO_{2\,(s)}) + 2S^\circ(H_2O_{(s)})] - [S^\circ(SiH_{4\,(g)}) + 2S^\circ(O_{2\,(g)})]$$

$$\Delta S_r^\circ = [(42 + 2 \times 70)] - [(205) + 2 \times (205)]$$

$$\Delta S_r^\circ = -434\ J/K.mol$$

سؤال (1 – 33) : اذا علمت ان قيمة ΔS_r° للتفاعل التالي تساوي $137\ J/K.mol$ عند درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$ ، وان قيم $S^\circ(O_{2\,(g)}) = 205\ J/K.mol$ ، فما قيمة S° للاوزون O_3 :

$$2O_{3\,(g)} \longrightarrow 3O_{2\,(g)}$$ ؟

الحل /

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta S_r^\circ = [3S^\circ(O_{2\,(g)})] - [2S^\circ(O_{3\,(g)})]$$

$$137 = [(3 \times 205)] - [2S^\circ(O_{3\,(g)})]$$

$$S^\circ(O_{3\,(g)}) = 239\ J/K.mol$$

طاقة كبس الحرة ΔG Gibbs Free Energy :

علمنا سابقاًأن العمليات التلقائية ترافقها زيادة في الانتروبي(Δ S موجبة) وان يرافقها انبعاث في الحرارة (ΔH سالبة) الا ان هناك تحولات تلقائية يرافقها تناقص في العشوائية او امتصاص في الحراره لذلك فان معرفة الانتروبي بمفردها وبمعزل عن الانثالبي أو بالعكس لايساعد في تحديد وبشكل دقيق امكانية حصول التغير بشكل تلقائي ام لا ، ولغرض تحديد ذلك استطاع العالم كبس ادخال داله ثرموديناميكيه جديده سميت بأسمه هي طاقة كبس الحره وتعرف على انها :

((دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر القوه المسيره للتفاعلات تصف الطاقه العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس الانثالبي والانتروبي بثبوت درجة الحراره والضغط وتعتبر مؤشراً حقيقياً لتلقائية أو عدم تلقائية التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه)) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$ J/mol , kJ/mol

ΔG قيمه موجبه ⇦ التفاعل غير تلقائي

ΔG قيمه سالبه ⇦ التفاعل تلقائي

ΔG صفر ⇦ التفاعل في حالة اتزان

علل / تعد طاقة كبس الحرة مؤشرا حقيقيا لتلقائية التفاعلات من عدمها ؟

ج / لانها تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعلات من عدمها بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثالبي والانتروبي كلٌ على انفراد وذلك من خلال تحديد اشارتها فاذا كانت موجبة تعني ان التفاعل او التحول غير تلقائي واذا كانت سالبة تعني ان التفاعل تلقائي واذا كانت تساوي صفر فان التفاعل او التحول في حالة اتزان .

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔGr° :

هي مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عندما يجري تحت ظروف قياسية STP (1 atm , 25 °C)

ويمكن حسابها عند توفر قيم طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° للمركبات والعناصر الداخله في التفاعل حسب المعادلة :

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(reactants)}$$ J/mol , kJ/mol

طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° :

مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسيه STP وهي (تساوي صفر) للعناصر باثبت صورها عند الظروف القياسيه.

تمرين (1 - 12) : جد قيمة ΔG_r° للتفاعل الاتي عند STP وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا :

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ ، اذا علمت ان : $\Delta G_f^\circ (NO_{(g)}) = 87$ kJ/mol ، $\Delta G_f^\circ (NO_{2(g)}) = 52$ kJ/mol ؟

الحل /

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^\circ = [\,2 \times \Delta G_f^\circ (NO_{2(g)})\,] - [\,2 \times \Delta G_f^\circ (NO_{(g)}) + \Delta G_f^\circ (O_{2(g)})\,]$$

$$\Delta Gr^\circ = [\,2 \times 52\,] - [\,2 \times 87 + 0\,] \Rightarrow \Delta Gr^\circ = -70 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$$

بما ان قيمة ΔGr° مقدار سالب ⇦ التفاعل تلقائي

سؤال (1 – 15) : جد قيمة ΔGr° للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري عند الظروف القياسيه اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$\Delta H_f^\circ\ (CO) = -110.5\ kJ/mol$, $\Delta H_f^\circ\ (CO_2) = -393.5\ kJ/mol$

$S^\circ\ (O_2) = 205\ J/K.mol$, $S^\circ\ (CO) = 198\ J/K.mol$, $S^\circ\ (CO_2) = 214\ J/K.mol$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = [2\times(-393.5)] - [2\times(-110.5) + (0)] \Rightarrow \Delta Hr^\circ = -566\ kJ/mol$$

$$\Delta Sr^\circ = \sum n\,S^\circ_{(products)} - \sum n\,S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Sr^\circ = [2\times(214)] - [2\times(198) + (205)] \Rightarrow \Delta Sr^\circ = -173\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} -0.173\ kJ/K.mol$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = [(-566) - 298\times(-0.173)] \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -514.4\ kJ/mol$$

سؤال (1 – 24) : تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادله الاتيه : $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ، قيمة ΔS_r° للتفاعل 160 J/K.mol فأذا علمت ان ΔH_f° لكل من : $CaCO_{3(s)}$, $CaO_{(s)}$, $CO_{2(g)}$ هي على التوالي بوحدات kJ/mol : (-1207 , -635 , -393.5) ، جد :

1) ΔH_r° للتفاعل ، ثم ارسم مخطط الطاقة 2) ΔG_r° للتفاعل 3) درجة الحراره التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي ؟

الحل /

1) $\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$

$$\Delta Hr^\circ = [(-635) + (-393)] - (-1207)] \Rightarrow \Delta Hr^\circ = 178.5\ kJ/mol$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

2) ΔS_r° : $160\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.16\ kJ/K.mol$

$$\Delta G_r^\circ = [(178.5) - 298\times(-0.16)] \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 130.8\ kJ/mol$$

3) لكي يصبح التفاعل تلقائي $\Rightarrow \Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ < T\Delta S_r^\circ$

$$\Rightarrow T > \frac{\Delta Hr^\circ}{\Delta Sr^\circ} \Rightarrow T > \frac{178.5^\circ}{0.16} \Rightarrow T > 1115.6\ K$$

سؤال (1 – 31) : للتفاعل الاتي : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔSr° للتفاعل بوحدات J/K.mol علماً بأن : $\Delta H_f^\circ\ (H_2O) = -242\ kJ/mol$, $\Delta G_f^\circ\ (H_2O) = -288\ kJ/mol$ ؟

الحل /

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ{}_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ{}_{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^\circ = [2\times\Delta G_f^\circ (H_2O_{(g)})] - [2\times \Delta G_f^\circ (H_{2(g)}) + \Delta G_f^\circ (O_{2(g)})]$$

$$\Delta Gr^\circ = [2\times(-288)] - [0 + 0]$$

$$\Delta Gr^\circ = -576\ kJ/mol$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ{}_{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ{}_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = [2\times\Delta H_f^\circ (H_2O_{(g)})] - [2\times \Delta H_f^\circ (H_{2(g)}) + \Delta H_f^\circ (O_{2(g)})]$$

$$\Delta Hr^\circ = [2\times(-242)] - [0 + 0]$$

$$\Delta Hr^\circ = -484\ kJ/mol$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$-456 = -484 - 298\times\Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = 94\ J/K.mol$$

سؤال (1 – 36) : جد درجة الحراره التي ستصبح عندها التفاعلات الاتيه تلقائيه اذ علمت :

التفاعل A : $\Delta H_r = +126\ kJ/mol$, $\Delta S_r = +48\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = -12\ kJ/mol$, $\Delta S_r = -105\ J/K.mol$

الحل /

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $48\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.048\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{126}{0.048} \Rightarrow T > 2625\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 2625 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $105\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.105\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{-12}{-0.105} \Rightarrow T > 114.3\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 114.3 كلفن

سؤال (1 – 37) : من قيم ΔS_r ، ΔH_r تنبأ أي من التفاعلين الاتيين يكون تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

التفاعل A : $\Delta H_r = 11\ kJ/mol$, $\Delta S_r = 30\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = 2\ kJ/mol$, $\Delta S_r = 113\ J/K.mol$

واذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm فبأي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين ؟

الحل /

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 30\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.030\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 11 - 298 \times 0.030 \Rightarrow \Delta G_r = 2.06\ kJ/mol \Rightarrow$ غير تلقائي

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

$\Rightarrow T > \frac{11}{0.030} \Rightarrow T > 366.7\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 366.7 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 113\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.113\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 2 - 298 \times 0.113 \Rightarrow \Delta G_r = -31.7\ kJ/mol \Rightarrow$ تلقائي

(العاقل يعتمد على عمله والجاهل يعتمد على أمله)

تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية :

تُعَدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام وذلك لان استخدام قيم الطاقه الحره تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي .

هناك عاملين يتسببان بتغير الطاقه الحره وبالتالي يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي هما :

① يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانثالبي اقل مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔH سالب (التفاعل باعث)

② يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔS موجب (زيادة العشوائيه)

وبشكل عام :
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

ΔS	ΔH	ΔG	
+	+	−	تلقائي عند درجات الحراره العاليه
+	+	+	غير تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه
−	+	+	غير تلقائي عند جميع درجات الحراره
+	−	−	تلقائي عند جميع درجات الحراره
−	−	−	تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه
−	−	+	غير تلقائي عند درجات الحراره العاليه

ملاحظات :

1- عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS مختلفه فالتلقائيه لاتعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH دائماً .

2- عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS متشابهه فالتلقائيه تعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH أو ΔS

3- اشارة الحد $T\Delta S$ تخالف اشارة ΔS لوجود اشارة سالبه قبله .

4- يجب ان تكون وحدة ΔS المستخدمه في معادلة كبس kJ/K.mol ، ودرجة الحراره بالكلفن

تمرين (1 - 13) : احسب ΔGr° للتفاعل الاتي عند STP : $C_5H_{12\,(l)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 5\,CO_{2\,(g)} + 6\,H_2O_{\,(l)}$ حيث تم حساب ΔHr° للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسيه وكانت تساوي -3536 kJ/mol ، وتم حساب $\Delta Sr^{\circ} = 374$ J/K.mol ؟

الحل /

$T \;:\; 25\ ^{\circ}C \xrightarrow{+273} 298\ K$

$\Delta Sr^{\circ} \;:\; = 374\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.374\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = -3536 - 298 \times 0.374 \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = -3647\ \ kJ/mol$

تمرين (14 - 1) : اذا كان لدينا التفاعل الاتي : $HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$ فاذا كانت قيمة ΔH_r° للتفاعل تساوي 16 kJ/ mol والتغير في الانتروبي ΔS_r° يساوي 234 J/K.mol ، احسب قيمة التغير في الطاقه الحره القياسيه للتفاعل عند الظروف القياسيه ، وهل التفاعل تلقائي أم لا ؟

الحل /

$$\Delta S_r^\circ : = 234 \ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.234 \ kJ/K.mol$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 16 - 298 \times 0.234 \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 53.7 \ kJ/mol \Rightarrow$$ تلقائي

سؤال (38 – 1) : علل مايأتي على ضوء علاقة كبس $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$:

1– عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية. 2– لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية. 3– يذوب غاز CO_2 في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه . 4– لاتتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية . 5– تفكك اوكسيد الزئبق الثنائي يكون تلقائياً دائماً عند درجات الحرارة العالية . ؟

الحل /

1– عملية انصهار الجليد تلقائيه ⇦ $\Delta G_r = -$
العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$
النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (+) - T(+)$$
$$(-) = (+) < (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r > \Delta H_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

2 – لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية ⇦ $\Delta G_r = +$
العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$
النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(+) = (+) - T(+)$$
$$(+) = (+) > (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره المنخفضه وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r < \Delta H_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

3– يذوب غاز SO_2 في الماء تلقائياً ⇦ $\Delta G_r = -$
ويبعث حرارة $\Delta H_r = -$
النظام يتحول من لاانتظام الى انتظام ⇦ $\Delta S_r = -$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (-) - T(-)$$
$$(-) = (-) > (+)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره الاعتيادية وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r < \Delta H_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

4– لا تتفكك كاربونات الكالسيوم في درجات الحرارة الاعتيادية ⇦ $\Delta G_r = +$
⇦ $\Delta H_r = +$
النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(+) = (+) - T(+)$$
$$(+) = (+) > (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العالية وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r < \Delta H_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

5– تفكك اوكسيد الزئبق تلقائي ⇦ $\Delta G_r = -$
عند درجات الحرارة العالية ⇦ $\Delta H_r = +$
النظام يتحول من انتظام الى لاانتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (+) - T(+)$$
$$(-) = (+) < (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r > \Delta H_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية :

تعرف درجة الانصهار ودرجة الغليان على انهما الدرجتان الحراريتان اللتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماده الصلبه أو السائله مع الضغط الجوي اي ان قيمة ΔG عند هذه الدرجتان بالتحديد تساوي صفر اي ان :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$0 = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \quad \Rightarrow \quad T\Delta S_{tr} = \Delta H_{tr}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T} \quad ; \quad tr : \text{تحول} \qquad T : K$$

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} \quad ; \quad fus : \text{انصهار}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad ; \quad vap : \text{تبخر}$$

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقتين لحساب انثالبي أو انتروبي التغيرات الفيزيائية عند أي درجة حرارة .

علاقة تروتن Trouten Rule :

لاحظ تروتن ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل تساوي قيمه ثابته وهي 85 J/K.mol وعليه تصبح المعادله الاخيره اعلاه :

$$85 = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقه في حساب انثالبي التبخر للسوائل عند درجة غليانها (فقط) .

مثال (1 - 13) : احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند درجة الاتزان بوحدة kJ/mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي 69 °C ؟

الحل /

$$T : 69\ °C \xrightarrow{+273} 342\ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad 85 = \frac{\Delta H_{vap}}{373} \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{vap} = 29070\ J/mol$$

$$29070\ J/mol \xrightarrow{\div 1000} 29.070\ kJ/mol$$

تمرين (1 - 15) : احسب التغير في الانتروبي للتحول الاتي : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$ علماً ان : $\Delta H_{vap} = 44\ kJ/mol$ عند درجة غليان الماء 100 °C ؟

الحل / ملاحظة : عندما يكون ΔS_{vap} مجهولاً لانعتبره يساوي 85 :

$$T : 100\ °C \xrightarrow{+273} 373\ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{vap} = \frac{44}{373} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{vap} = 0.118\ kJ/K.mol$$

إثرائي : اذاعلمت ان انثالبي الانصهار لكلوريد الصوديوم = 30 kJ/mol ، وان انتروبي الانصهار له = 28 j/K.mol ، احسب درجة انصهار كلوريد الصوديوم ؟

الحل /

ملاحظة : يجب توحيد الوحدات قبل الشروع في الحل : ⇦ $28\ j/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.028\ kj/K.mol$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad 0.028 = \frac{30}{T} \quad \Rightarrow \quad T = 1071\ K \xrightarrow{-273} 798\ °C$$

(عندما يمشي الكسل في الطريق فلابد أن يلحق به الفقر)

الفصل الثاني : الاتزان الكيميائي

التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية :

التفاعل الكيميائي : هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية .ويعبر عنه بالمعادلة الكيميائية .

المعادلة الكيميائية : هي اختصار علمي بدلالة الرموز والارقام يعبر عن تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج .ويمثل السهم في المعادلة اتجاه التفاعل.

تقسم التفاعلات الكيميائيه حسب اتجاه التفاعل الى :

تفاعلات غير انعكاسية (تامه) : هي التفاعلات التي يتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ،ولا يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهم واحد ($\longrightarrow$) للدلاله على اتجاه التفاعل مثل : احتراق الوقود ، تعادل H_2SO_4 مع $NaOH$ ، تفاعل HCl مع Na_2CO_3 .

تفاعلات انعكاسية (غيرتامه) : هي التفاعلات التي لايتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ، و يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$) للدلاله على سير التفاعل بكلا الاتجاهين مثل : تفاعل CH_3COOH مع C_2H_5OH ، تحلل $CaCO_3$ ، تفاعل H_2 مع I_2 .

التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان :

يسمى التفاعل الذي يتجه من اليسار نحو اليمين بالتفاعل الامامي واصطلح على التفاعل الذي يتجه من اليمن نحو اليسار بالتفاعل الخلفي . في بداية التفاعل الانعكاسي يكون التفاعل الامامي سريعا لتكوين النواتج . وعندما يزداد تركيز النواتج تبدأ بالتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات وهكذا يستمر التفاعل باتجاهين متعاكسين الى ان يصل الى حالة معينة تصبح فيها سرعة التفاعل الامامي R_f مساويه الى سرعة التفاعل الخلفي R_b و تسمى هذه الحالة بحالة الاتزان . تكون فيها تراكيز المواد المتفاعله والناتجه متساويه مالم تتغير ظروف التفاعل .

سؤال : تظهر التفاعلات الانعكاسية التي تصل الى حالة الاتزان كأنها متوقفة . علل ذلك ؟

ج / لان حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي حركي وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) اي ان التفاعل مستمر وفي كلا الاتجاهين بالمقدرة والسرعة نفسها .

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة :

هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \quad , \quad Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة :

وجد عملياً في التفاعلات الانعكاسيه وعند حالة الاتزان ان هناك علاقه ثابته تربط بين تراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه عند نفس الظروف وان هناك علاقه تربط بين سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه سميت ب ...

قانون فعل الكتله : "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة"

فمثلاً للتفاعل الاتي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)} \qquad R_f = k_f [H_2][I_2] \qquad R_b = k_b [HI]^2$$

ثابت الاتزان (Keq) :

يمثل النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي K_f وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي K_b ، وهو كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل ، وهو خالي من الوحدات ،

فمثلاً للتفاعل الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

$$R_f = k_f [A]^a [B]^b \qquad R_b = k_b [G]^g [H]^h$$

وعند الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي :

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [G]^g [H]^h$$

وبعد اعادة ترتيب المعادله نحصل على :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \Rightarrow K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

وعليه يمكن تعريف **ثابت الاتزان K_{eq}** بأنه : ((حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة)).

وعند استخدام التراكيز المولاريه فأن K_{eq} يصبح K_c :⇐

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية ، لذلك فان من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي وأن K_{eq} يصبح K_P :

$$K_p = \frac{P_G^g \times P_H^h}{P_A^a \times P_B^b}$$

وعليه يمكن تعريف K_{eq} ايظاً بأنه : حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ملاحظه :

تحذف التراكيز و الضغوط الجزئيه للمواد السائله النقيه والمواد الصلبه من معادلة حساب ثابت الاتزان لان تراكيزها تبقى ثابته تقريباً وتذكر التراكيز والضغوط الجزئيه للمواد الغازيه وتراكيز المحاليل المائيه فقط .

تمرين (2 – 1) : تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي K_b يساوي 0.02 احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي K_f ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \Rightarrow 4.24 = \frac{K_f}{0.02} \Rightarrow K_f = 0.0848$$

تمرين (2 – 2) : اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_c وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_P للتفاعلات التالية :

$$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)} \qquad (1)$$

$$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)} \qquad ($$

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (3$$

$$H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)} \qquad ($$

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

$$C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$2NO_{2(g)} + 7H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

الحل /

$$K_c = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \qquad K_p = \frac{P^2_{CO} \times P_{O2}}{P^2_{CO_2}}$$

$$K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \qquad K_p = \frac{P^2_{O3}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} \qquad K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} \times P_{Cl_2}}$$

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \qquad K_p = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2}{[O_2]^3} \qquad K_p = \frac{P^2_{SO_2}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[NO_2]^2[H_2]^7} \qquad K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^2_{NO_2} \times P^7_{H_2}}$$

حسابات ثابت الاتزان Keq :

الحاله الاولى : تعطى التراكيز المولاريه أو عدد المولات او الضغوط الجزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان ويطلب Kc أو Kp وقد يطلب تركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد عند التوازن .

طريقة الحل : بالاستخدام المباشر لقانوني ثابت الاتزان وايجاد الطرف المجهول منه بطريقة الوسطين × الطرفين

الحاله الثانيه : تكون قيمة ثابت الاتزان معلومه وتعطى التراكيز المولاريه أو عدد مولات او ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله (فقط) ويكون المطلوب تراكيز أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

الحاله الثالثه : تعطى تراكيز مولاريه أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله وتركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد المتفاعله أو الناتجه عند الاتزان ويكون المطلوب ثابت الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

والجدول التالي يلخص ماورد اعلاه :

الحاله	المعلوم	المجهول	طريقة الحل
الأولى	تراكيز أو ضغوط للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان	ثابت الاتزان	قانون ثابت الاتزان
الثانيه	ثابت الاتزان + تراكيز أو ضغوط ابتدائيه للمواد المتفاعله	تركيز أو ضغط للمواد عند الاتزان	طريقة الجدول
الثالثه	تراكيز أو ضغوط ابتدائيه للمواد المتفاعله + تركيز أو ضغط لأحد المواد عند الاتزان	ثابت الاتزان	طريقة الجدول

ملاحظات :

1- عندما يكون حجم وعاء التفاعل المعطى في السؤال هو لتر واحد فأن قيمة التركيز المولاري هو نفسه عدد المولات .

2- اذا كان حجم الوعاء اكبر او اقل من لتر واحد فيجب قسمة عدد المولات على الحجم للحصول على التركيز المولاري

3- قد تعطى كميات المواد بالغرامات وهنا يجب تحويلها الى التركيز المولاري حسب العلاقه : $M = \frac{m}{M \times V}$

4- التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية تختلف عن التراكيز والضغوط الجزئية عند حالة الاتزان.

5- نعمل مخططاً للتفاعل مروراً بثلاث مراحل يبين تراكيز المواد المشتركة في التفاعل هي : قبل بدء التفاعل (الحالة الابتدائية) ثم التغير الحاصل على التراكيز أو الضغوط الجزئية وفي الاخير وصول التفاعل الى حالة الاتزان .

6- عندما تذكر تراكيز أو ضغوط المواد المتفاعلة فقط في السؤال نعتبر اتجاه التفاعل أمامي ، اما اذا ذكر معها تراكيز أو ضغوط المواد الناتجة فيجب الاعتماد على معلومات اخرى لتحديد اتجاه التفاعل

تمرين (2 – 3) : جد قيمة ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل الاتي عند 100 °C : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ اذا علمت ان التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي : $[NO_2] = 0.017\ M$, $[N_2O_4] = 0.002\ M$ ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]} \quad ⇨ \quad K_{eq} = \frac{0.002}{(0.017)^2} \quad ⇨ \quad K_{eq} = 6.92$$

تمرين (2 – 4) : للتفاعل الاتي : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر واحد 0.4 mol من كل من H_2 , Br_2 بدرجة حراره 425 °C ، احسب تراكيز المواد التي تكوّن خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_C يساوي 0.25 ؟

الحل/

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$H_{2(g)}$	+	$Br_{2(g)}$	⇌	$2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.4		0.4		0.0
التغير في التراكيز	−X		−X		+2X
التراكيز عند الاتزان	0.4 − X		0.4 − X		2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \quad ⇨ \quad 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4-X][0.4-X]} \quad ⇨ \quad 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4-X]^2}$$

وبجذر الطرفين وحل المعادله نحصل على : X = 0.08 mol وبالتعويض في التراكيز عند الاتزان :

$$[H_2] = 0.4 - X \quad ⇨ \quad [H_2] = 0.4 - 0.08 \quad ⇨ \quad [H_2] = 0.32\ \ mol/L$$

$$[Br_2] = 0.4 - X \quad ⇨ \quad [Br_2] = 0.4 - 0.08 \quad ⇨ \quad [Br_2] = 0.32\ \ mol/L$$

$$[HBr] = 2X \quad ⇨ \quad [HBr] = 2 \times 0.08 \quad ⇨ \quad [HBr] = 0.16\ \ mol/L$$

تمرين (2 – 5) : للتفاعل الاتي : $2CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2\,(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mol من غاز CO_2 وبدرجه حراره معينه وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت ، احسب K_C ؟

الحل /

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$2CO_{2\,(g)}$	⇌	$2CO_{(g)}$	+	$O_{2\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.8		0.0		0.0
التغير في التراكيز	−2X		+2X		+ X
التراكيز عند الاتزان	0.8 – 2X		2X		X

نصف كمية الغاز قد تفككت ⇦ $\frac{0.8}{2} = 0.4$ ⇦ كمية الغاز المتبقية = 0.4

$0.8 - 2X = 0.4 \Rightarrow X = 0.2$ or : $2X = 0.4 \Rightarrow X = 0.2$

$[CO] = 2X \Rightarrow [CO] = 2\times 0.2 \Rightarrow [CO] = 0.4$

$[O_2] = X \Rightarrow [O_2] = 0.2$

$$K_C = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \Rightarrow K_C = \frac{[0.4]^2[0.2]}{[0.4]^2} \Rightarrow K_C = 0.2$$

تمرين (2 – 6) : في التفاعل الغازي التالي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ وضعت كميات مختلفه (مولات مختلفه) من H_2 و N_2 في اناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد ان مااستهلك من H_2 يساوي 0.3 mol وماتبقى من N_2 يساوي 0.2 mol ماعده مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل ، علماً ان K_C للتفاعل يساوي 200 ؟

الحل /

نفرض α ، β مولات H_2 و N_2 قبل التفاعل على التوالي

	$3H_{2\,(g)}$	+	$N_{2\,(g)}$	⇌	$2NH_{3\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	α		β		0.0
التغير في التراكيز	−3X		−X		+2 X
التراكيز عند الاتزان	α− 3X		β− X		2X

$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$

$3X = 0.3 \Rightarrow X = 0.1\ mol = M$

$\beta - X = 0.2 \Rightarrow \beta - 0.1 = 0.2 \Rightarrow \beta = 0.3 = [N_2]$ قبل التفاعل

⇦ عند الاتزان $[H_2] = \alpha - 3X \Rightarrow [H_2] = \alpha - 3\times 0.1 \Rightarrow [H_2] = \alpha - 0.3$

$[NH_3] = 2X \Rightarrow [NH_3] = 2\times 0.1 \Rightarrow [NH_3] = 0.2\ mol$

$[N_2] = 0.2$

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow 200 = \frac{[0.2]^2}{[\alpha - 0.3]^3[0.2]} \Rightarrow \alpha = 0.4 = [H_2]$$ قبل التفاعل

ملاحظه : قد ترد مصطلحات كثيره في الاسئله المتعلقه بحسابات ثابت الاتزان يمكن اجمالها وتوضيحها كمايلي :

لنفرض لدينا التفاعل العام التالي :

	aA	+	bB	⇌	cC
التراكيز الابتدائيه	α		β		0.0
التغير في التراكيز	−aX		−bX		+c X
التراكيز عند الاتزان	α− 3X		β− bX		cX

الزيادة : +c X
المتكون : cX
المستهلك ، المتفكك ، المتحلل ، المتفاعل : −aX ، −bX
المتبقي : α− 3X ، β− bX

سؤال (18 – 2) : للتفاعل المتزن : $A_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند STP يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل 1 % من A_2 . ماقيمة Kc للتفاعل ، وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01 M من A_2 وعند الظروف نفسها ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$$

تركيز المتحلل من A_2 = النسبه المئويه للتحليل × تركيزه الابتدائي ⇦ $1 \times \frac{1}{100} = 0.01$ mol/L

	$A_{2\,(g)}$	⇌	$2A_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	1		0.0
التغير في التراكيز	− X		+2X
التراكيز عند الاتزان	1− X		2X

$[A_2] = 1 - X \Rightarrow [A_2] = 1 - 0.01 \Rightarrow [A_2] = 0.99$ mol/L

$[A] = 2X \Rightarrow [A] = 2 \times 0.01 \Rightarrow [A] = 0.02$ mol/L

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.99]} \Rightarrow K_C = 4\times10^{-4}$$

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \Rightarrow 4\times10^{-4} = \frac{[A]^2}{[0.01]} \Rightarrow [A] = 0.002 \text{ mol/L}$$

سؤال (16 – 2) : في التفاعل الافتراضي الغازي التالي : $2A + B \rightleftharpoons 3C$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضع 3mol من B مع مولات مختلفه من A , C وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان إناء التفاعل يحتوي على 6 mol من C وكذلك 6mol من A ، ماعدد مولات كل من C , A قبل بدء التفاعل ، علماً ان Kc للتفاعل = 1.5 ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} \Rightarrow 1.5 = \frac{[6]^3}{[6]^2[B]} \Rightarrow [B] = 4 \Rightarrow (\text{ازداد}) \Rightarrow\Rightarrow (\text{التفاعل عكسي})$$

	2A	+	B	⇌	3C
التراكيز الابتدائيه	y		3		Z
التغير في التراكيز	+2X		+X		−3 X
التراكيز عند الاتزان	y+ 2X		3+ X		Z −3X

6 mol

ملاحظه : اعتمدنا في تحديد اتجاه التفاعل على الزيادة الحاصلة في تركيز [B] .

$[B] = 3 + X \Rightarrow 4 = 3 + X \Rightarrow X = 1$

$6 = Z - 3X \Rightarrow 6 = Z - 3 \times 1 \Rightarrow Z = 9\ mol \Rightarrow [C]$

$6 = y - 2X \Rightarrow 6 = y - 2 \times 1 \Rightarrow Y = 4\ mol \Rightarrow [A]$

سؤال (2 – 21) : في التفاعل المتزن الغازي : $PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{5\,(g)}$ ، وجد ان ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعفا ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجه حراره معينه وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1 atm ، فأذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي 1/6 فما ضغطا غازي Cl_2 , PCl_3 في بداية التفاعل ؟

الحل /

	$PCl_{3\,(g)}$	$+ Cl_{2\,(g)}$	$\rightleftharpoons PCl_{5\,(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2y	y	0.0
التغير في الضغوط	− X	− X	+ X
الضغوط عند الاتزان	2y − X	y − X → 1 atm	X

$y - X = 1 \Rightarrow X = y - 1$

ضغوط الاتزان:

$P_{PCl_3} = 2y - X \Rightarrow 2y - (y - 1) \Rightarrow y + 1$

$P_{Cl_2} = 1$

$P_{PCl_5} = X \Rightarrow y - 1$

$$K_p = \frac{P_{PCl_5}}{P_{Cl_2} \times P_{PCl_3}} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{y - 1}{(y + 1) \times 1} \Rightarrow y = 1.4$$

الضغوط الابتدائيه $\Rightarrow P_{PCl_3} = 2y \Rightarrow 2 \times 1.4 \Rightarrow 2.8\ atm$

$P_{Cl_2} = y \Rightarrow 1.4\ atm$

سؤال (2 – 22) : للتفاعل الغازي الباعث للحراره : $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)}$ وفي اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساويه من H_2 و Br_2 وضعفها من HBr ، فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1 mol من HBr و 2 mol من Br_2 و 2 mol من H_2 ، احسب : تراكيز مكونات الخليط قبل التفاعل ، و ثابت الاتزان K_c ؟

الحل /

بما ان حرارة التفاعل ارتفعت بعد وضع المواد ، وبما أن التفاعل باعث للحرارة اذن التفاعل اتجه نحو الأمام

$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$

	$2HBr_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2\,(g)}$	$+ Br_{2\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	2y	y	y
التغير في التراكيز	−2X	+ X	+ X
التراكيز عند الاتزان	2y−2X → 1 mol	y + X → 2 mol	y + X → 2 mol

$2y-2X=1$, $y+X=2$ ⇨ وبحل المعادلتين آنياً بالتعويض أو الحذف ⇨ $y=1.25$

$[H_2] = [Br_2] = y$ ⇨ 1.25 mol/L

$[HBr] = 2y$ ⇨ 2×1.25 ⇨ 2.5 mol/L

$$K_C = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \Rightarrow K_C = \frac{2\times 2}{1^2} \Rightarrow K_C = 4$$

سؤال (إثرائي) : في وعاء حجمه لتر وضع مول واحد من غاز NO_2 بدرجة حراره معينه فوجد ان 40 % من الغاز قد تفكك عند وصوله الى حالة الاتزان احسب K_c للتفاعل الاتي : $2NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2\,(g)}$ ؟

سؤال (24 – 2) : للتفاعل المتزن : $CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساويه من CO_2 و H_2 وبدرجة حراره 2000 K وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكليه لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mol ، ماتراكيز خليط الاتزان علماً ان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$$

	$CO_{2\,(g)}$ +	$H_{2\,(g)}$ ⇌	$CO_{(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−X	−X	+X	+X
التراكيز عند الاتزان	y − X	y − X	X	X

$$n_T = (y-X) + (y-X) + (X) + (X)$$

$$3 = (y-\cancel{X}) + (y-\cancel{X}) + (\cancel{X}) + (\cancel{X}) \Rightarrow y = 1.5$$

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]} \Rightarrow 4 = \frac{X^2}{(1.5-X)^2} \Rightarrow X = 1$$

$[CO] = [H_2O] = X$ ⇨ 1 mol

$[H_2] = [CO_2] = y - X = 1.5 - 1$ ⇨ 0.5 mol

العلاقة بين ثابتي الاتزان K_C و K_P :

يرتبط الثابتين K_C و K_C مع بعضهما حسب العلاقتين التاليتين حيث يمكن ايجاد كل منهما بدلالة الاخر :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \quad , \quad K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$\Delta n_g = = \Sigma\, n_g \ \text{(products)} - \Sigma\, n_g \ \text{(reactants)}$$

عندما $\Delta n_g = 0$ ⇦ $K_C = K_P$

عندما $\Delta n_g > 0$ ⇦ $K_C < K_P$

عندما $\Delta n_g < 0$ ⇦ $K_C > K_P$

$R = 0.082$ L.atm/K.mol

تمرين (2 – 7) : احسب قيمة K_C للتفاعل المتزن التالي عند 500 ℃ ، اذا علمت ان قيمة K_P للتفاعل تساوي 1.5×10^{-5} عند درجة الحراره نفسها : $2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

$500\ ℃ \xrightarrow{+273} 773\ K$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2-4 \Rightarrow \Delta n_g = -2$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 1.5\times10^{-5}\,(0.082\times773)^{-(-2)} \Rightarrow K_C = 0.06$

تمرين (2 – 8) : اذا كانت K_C تساوي 1.6 عند 1000 ℃ بالنسبه للتفاعل الاتي : $2CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)} + C_{(s)}$ ، احسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحاله لغاز CO_2 يساوي 0.6 atm ؟

الحل /

$1000\ ℃ \xrightarrow{+273} 1273\ K$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2-1 \Rightarrow \Delta n_g = 1$

$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_P = 1.6\ (0.082\times1273)^{(1)} \Rightarrow K_P = 167$

$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \Rightarrow 167 = \frac{P^2_{CO}}{0.6} \Rightarrow P^2_{CO} = 100.2 \Rightarrow P_{CO} = 10\ atm$

سؤال (2 – 26) : وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2L عند درجة حراره 27 ℃ وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادله الاتيه : $F_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HF_{(g)}$ فأذا كان K_P للتفاعل يساوي 1.21 ، احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بأن الكتله الموليه للغاز تساوي 20 g/mol ؟

الحل /

$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{4}{20} \Rightarrow n = 0.2\ mol$, $27\ ℃ \xrightarrow{+273} 300\ K$

$PV = nRT \Rightarrow P\times2 = 0.2\times0.082\times300 \Rightarrow P = 2.46\ atm$

	$2HF_{(g)}$	$\rightleftharpoons\ H_{2\,(g)}$	$+\ F_{2\,(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2.46	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2X	+ X	+ X
الضغوط عند الاتزان	2.46 – 2X	X	X

$K_p = \frac{P_{H_2}\times P_{F_2}}{(P_{HF})^2} \Rightarrow 1.21 = \frac{X^2}{(2.46-2X)^2} \Rightarrow X = 0.85\ atm$

$P_{HF} = 2.46-2X \Rightarrow P_{HF} = 2.46-2\times0.85 \Rightarrow P_{HF} = 0.76\ atm$

سؤال (2 – 11) : عند تسخين غاز NOCl النقي الى درجة حرارة معينة في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادله : $2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2\,(g)}$ ، وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1 atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.4 atm احسب :

1– الضغط الجزئي لغازي NOCl قبل التحلل 2– ثابت الاتزان K_P للتفاعل عند الحراره نفسها ؟

الحل /

	$2NOCl_{(g)}$	⇌ $2NO_{(g)}$	+ $Cl_{2(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−2X	+2X	+ X
التراكيز عند الاتزان	y − 2X	2X	X

y − 2X → 0.4 atm

$$P_T = P_{NOCl} + P_{NO} + P_{Cl_2} \quad ⇨ \quad 1 = 0.4 + 2X + X \quad ⇨ \quad X = 0.2$$

$$y - 2X = 0.4 \quad ⇨ \quad y - 2(0.2) = 0.4 \quad ⇨ \quad y = 0.8 \text{ atm}$$

$$P_{NO} = 2X \quad ⇨ \quad P_{NO} = 2 \times 0.2 \quad ⇨ \quad P_{NO} = 0.4 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = X \quad ⇨ \quad P_{Cl_2} = 0.2 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO})^2 \times P_{Cl_2}}{(P_{NOCl})^2} \quad ⇨ \quad K_p = \frac{(0.4)^2 \times 0.2}{(0.4)^2} \quad ⇨ \quad K_p = 0.2$$

سؤال (2 – 12) : التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئيه : $P_{NO_2} = 1.56\ atm$ و $P_{N_2O_4} = 0.377\ atm$ عند درجة حراره 100 °C ، احسب :

1) K_p , K_c 2) ماذا يحدث للضغوط الجزئيه للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد ؟

الحل /

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \quad ⇨ \quad K_P = \frac{(1.56)^2}{0.366} \quad ⇨ \quad K_P = 6.46$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (\text{products}) - \Sigma n_g \ (\text{reactants})$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 \quad ⇨ \quad \Delta n_g = 1 \quad , \quad 100\ °C \xrightarrow{+273} 373\ K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \quad ⇨ \quad K_C = 6.46\ (0.082 \times 373)^{-(1)} \quad ⇨ \quad K_C = 0.21$$

عند اضافة العامل المساعد فان الضغوط الجزئية للغازات لا تتأثر .لأن العامل المساعد فقط يقلل من زمن وصول التفاعل الى حالة الاتزان.

سؤال (2 – 13) : التفاعل المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$ من خلال الجدول الاتي احسب K_p , K_c للتفاعل بدرجات الحراره المختلفه ثم بين هل ان التفاعل ماص أم باعث للحراره :

	[A] mol/L	[B] mol/L	درجة الحراره / °C
1	0.0125	0.843	200
2	0.171	0.764	300
3	0.250	0.724	400

الحل /

$$\Delta n_g = \Sigma\, n_g \ (\text{products}) - \Sigma\, n_g \ (\text{reactants}) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow 1$$

$$K_{C1} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.843]^2}{[0.0125]} = 56.85 \quad ; \quad 200\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 473\ K$$

$$K_{P1} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P1} = 56.84\ (0.082 \times 300)^{(1)} \Rightarrow K_{P1} = 2204.6$$

$$K_{C2} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.764]^2}{[0.171]} = 3.41 \quad ; \quad 300\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 573\ K$$

$$K_{P2} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P2} = 3.41\ (0.082 \times 573)^{(1)} \Rightarrow K_{P2} = 160.3$$

$$K_{C3} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.724]^2}{[0.250]} = 2.09 \quad ; \quad 400\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 673\ K$$

$$K_{P3} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P3} = 2.09\ (0.082 \times 673)^{(1)} \Rightarrow K_{P3} = 115.3$$

يمكن التكهن فيما اذا كان التفاعل باعث ام ماص للحراره بطريقتين :

1- نلاحظ من الجدول المذكور في السؤال أن تركيز المواد الناتجة يقل كلما ازدادت درجة الحرارة في حين يزداد تركيز المواد المتفاعلة اذن التفاعل انزاح بالاتجاه الخلفي بزيادة درجة الحرارة اي انزاح نحو الماص لذا فالتفاعل الامامي باعث للحرارة

2- نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان تقل كلما ارتفعت درجة الحراره بمعنى آخر تراكيز المواد الناتجه تقل في حين تزداد تراكيز المواد المتفاعله أي ان اتجاه التفاعل خلفي ، وبما ان القاعده تقول : (بارتفاع درجة الحراره يترجح التفاعل الماص) يمكن الاستنتاج ان التفاعل الخلفي ماص للحراره والتفاعل الامامي باعث للحراره .

سؤال (2 – 19) : للتفاعل المتزن الاتي : $3A_{(g)} \rightleftharpoons aB_{(g)}$ وجد ان ثابت الاتزان K_c يساوي 147.6 وبدلالة K_p يساوي 6 بدرجة حراره 27 °C جد قيمة a في المعادله ؟

الحل /

$$\Delta n_g = \Sigma\, n_g \ (\text{products}) - \Sigma\, n_g \ (\text{reactants})$$

$$\Delta n_g = a - 3 \Rightarrow \quad , \quad 27\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 300\ K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow 147.6 = 6\ (0.082 \times 300)^{-(a-3)} \Rightarrow \frac{147.6}{6} = (0.082 \times 300)^{-(a-3)}$$

$24.6 = (24.6)^{3+a}$ ⇨ اذا تساوت الاساسات تساوت الاسس ⇨ $1 = 3+a$ ⇨ $a = 2$

سؤال (2 – 20) : للتفاعل المتزن : $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$ بدرجة حراره 272 °C وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Toor والضغط الكلي يساوي 1 atm ، ماثابت الاتزان K_c ؟

الحل /

$$P_{CO} \Rightarrow 304\ \text{Toor} \xrightarrow{\div 760} 0.4\ \text{atm}$$

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} \Rightarrow 1 = 0.4 + P_{CO_2} \Rightarrow P_{CO_2} = 0.6\ \text{atm}$$

$$NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Rightarrow K_p = \frac{0.6}{0.4} \Rightarrow K_p = 1.5$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = 1 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 0 \Rightarrow K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_C = K_P(RT)^{-0} \Rightarrow K_C = K_P \Rightarrow K_C = 1.5$$

سؤال (2 – 25) : للتفاعل المتزن غير المتجانس : $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ بدرجة حراره 800 °C وجد ان ضغط CO_2 عند الاتزان يساوي 0.235 atm ، احسب K_c للتفاعل عند درجة الحراره نفسها ؟

الحل /

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$$

$$K_p = \frac{1}{P_{CO_2}} \Rightarrow K_p = \frac{1}{0.235} \Rightarrow K_p = 4.26$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = 0 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = -1 \quad , \quad 800\ °C \xrightarrow{+273} 1073\ K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 4.26(0.082 \times 1073)^{-(-1)} \Rightarrow K_C = 374.8$$

سؤال (2 – 27) : اذا كانت درجة تفكك مول واحد من N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حراره 27 °C وضغط 1 atm وفي إناء حجمه لتر واحد ، احسب قيمة K_p للتفاعل ؟ (معلومه : درجة التفكك = الجزء على الكل × 100)

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$$

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
التراكيز الابتدائيه	1		0.0
التغير في التراكيز	$-X$		$+2X$
التراكيز عند الاتزان	$1 - X$		$2X$

$$20\ \%\ of\ 1 \Rightarrow \frac{20}{100} \times 1 = 0.2$$

$$[N_2O_4] = 1 - X \Rightarrow [N_2O_4] = 1 - 0.2 \Rightarrow [N_2O_4] = 0.8\ M$$

$$[NO_2] = 2X \Rightarrow [NO_2] = 2 \times 0.2 \Rightarrow [NO_2] = 0.4\ M$$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.4]^2}{[0.8]} \Rightarrow K_C = 0.2$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 1 \quad , \quad 27\ °C \xrightarrow{+273} 300\ K$$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_P = 0.2(0.082 \times 300)^{(1)} \Rightarrow K_C = 4.92$$

اهمية ثابت الاتزان :

اولاً : تحديد اتجاه التفاعل :

1- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً (اكبربكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي (باتجاه تكوين النواتج) ، وهذا مفيد اقتصادياً .

2- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيره جداً (اقل بكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون صغيرا جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي (باتجاه المتفاعلات) ، وهذا غير مفيد اقتصادياً .

3- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي أو تقارب الواحد دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكاد يكون مساوي تقريباً لتركيز المواد الناتجة وان التفاعل يسير بكلا الاتجاهين بنفس السرعه (حالة الاتزان).

ملاحظه : عندما يذكر في السؤال ....في التفاعل المتزن الباعث أو الماص للحراره فأن التفاعل المقصود هو الامامي وليس الخلفي

ثانياً : بيان العلاقه بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادله :

هناك علاقه مباشره بين قيمة ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادله وحسب القواعد التاليه :

1- اذا عكس اتجاه التفاعل فأن ثابت الاتزان الجديد يصبح مقلوب ثابت الاتزان القديم : ⇦ $K_2 = \frac{1}{K_1}$

2- اذا ضربت معادله تفاعل ما بعدد معين (n) فأن ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان القديم مرفوع الى أُس ذلك العدد : ⇦ $K_2 = (K_1)^n$

3- اذا كان التفاعل ناتج من مجموع عدد من التفاعلات فأن ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات: ⇦ $K_T = K_1 \times K_2 \times K_3$.

انتبه : راجع الفصل الاول (الثرموديناميك) موضوع قانون هيس وقارن بين قواعده وبين ماورد اعلاه ، لاحظ الاختلافات !!

تمرين (2 – 9) :من قيم ثوابت الاتزان K_C لكل من التفاعلات الاتيه تنبأ بحالة الاتزان لها :

1- $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ $K_C = 1.1\times 10^{-81}$

2- $2CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2COCl_{2(g)}$ $K_C = 0.99$

3- $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $K_C = 4.4\times 10^{32}$

الحل /

1- قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً اي أن كمية النواتج قليلة جداً لدرجة يمكن اعتبار هذا التفاعل لايحدث من الناحية العملية .

2- قيمة ثابت الاتزان قريبة للعدد واحد وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجة والمواد المتفاعلة عند حالة الاتزان تكاد تكون متقاربة .

3- قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً أي أن كمية النواتج كبيرة جداً ، وأن التفاعل قد اقترب من التمام لذا من الناحية العملية نستطيع القول ان هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .

تمرين (2 – 10) : للتفاعل : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ثابت الاتزان له $K_P = 0.39$ بدرجة حراره 227 °C فما قيمة K_C للتفاعل : $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ بدرجة الحراره نفسها ؟

الحل /

$227\ ℃ \xrightarrow{+273} 500\ K$

$\Delta n_g = \sum n_g\ (products) - \sum n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 1 - 2 \Rightarrow \Delta n_g = -1$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 0.39 \times (0.082 \times 500)^{-(-1)} \Rightarrow K_{C1} = 16$

$K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} \Rightarrow K_{C2} = \frac{1}{16} \Rightarrow K_{C2} = 0.0625$

تمرين (2 – 11) : للتفاعل الغازي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ وبدرجة حراره معينه وجد ان خليط الاتزان يحتوي على 0.02 M من NH_3 و 0.1 M من N_2 و H_2 ، ما ثابت الاتزان Kc للتفاعل الاتي : $NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}N_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.1]^3[0.1]} \Rightarrow K_C = 4$

التفاعل الثاني هو ناتج من عكس التفاعل الاول وقسمته على 2 (أو ضربه × $\frac{1}{2}$) لذا يجب قلب ثابت الاتزان الاول ورفعه الى أُس $\frac{1}{2}$

$K_{C2} = (K_{C1})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C2} = (\frac{1}{4})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C2} = 0.5$

تمرين (2 – 12) : وضع مول واحد من HBr في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجه حراره معينه وصل التفاعل الغازي الى حالة الاتزان فوجد ان المتكون من غاز البروم 0.2 mol حسب التفاعل الاتي : $2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لاناء آخر حجمه 1 L الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 0.2 mol لكل منهما ؟

الحل /

	$2HBr$	$\rightleftharpoons$	H_2	+	Br_2
التراكيز الابتدائيه	1		0.0		0.0
التغير في التراكيز	−2X		+X		+X
التراكيز عند الاتزان	1 − 2X		+ X		+X → 0.2 mol

$[H_2] = [Br_2] = X = 0.2\ mol$

$[HBr] = 1 - 2X \Rightarrow [HBr] = 1 - 2\times0.2 \Rightarrow [HBr] = 0.6\ mol$

$K_{C1} = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \Rightarrow K_{C1} = \frac{[0.2][0.2]}{[0.6]^2} \Rightarrow K_{C1} = \frac{1}{9}$

$K_{C2} = 9 \Rightarrow H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$

	$H_{2\,(g)}$	+	$Br_{2\,(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.2		0.2		0.0
التغير في التراكيز	−X		−X		+2X
التراكيز عند الاتزان	0.2 − X		0.2 − X		2X

$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 9 = \frac{[2X]^2}{[0.2 - X][0.2 - X]} \xrightarrow{\text{جذر الطرفين وحل المعادله}} X = 1.2\ mol/L$

$[HBr] = 2X \Rightarrow [HBr] = 2\times1.2 \quad [HBr] = 2.4\ mol/L$

تمرين (2 – 13) : للتفاعل وجد ان ثابت الاتزان للضغوط الجزئيه بدرجة حراره 2000 K لكل من التفاعلات الاتيه :

$\frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{1}{2} F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)}$ $\qquad K_P = 150$

$\frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{3}{2} F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{3(g)}$ $\qquad K_P = 2.5$

احسب ثابت الاتزان Kc للتفاعل : $BrF_{3(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله الثانيه لتصبح كمايلي وتجمع مع المعادله الاولى :

$BrF_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{3}{2} F_{2(g)}$ $\qquad K_P = 0.4$

$\frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{1}{2} F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)}$ $\qquad K_P = 150$

$BrF_{3(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2(g)}$ $\qquad K_P = 0.4 \times 150 \Rightarrow 60$

$\Delta n_g = \Sigma n_g \text{ (products)} - \Sigma n_g \text{ (reactants)} \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 1$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 60 \times (0.082 \times 2000)^{(-1)} \Rightarrow K_{C1} = 0.366$

سؤال (2 – 14) : يتزن التفاعل الاتي : $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ عند درجة حراره 377 °C وقيمة ثابت الاتزان $K_{C1} = 1.96$ احسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات الاتيه وبنفس درجة الحراره :

a - $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons 3H_{2(g)} + N_{2(g)}$

b - $\frac{3}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$

c - $NH_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$

الحل /

a - $K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} \Rightarrow K_{C2} = \frac{1}{1.96} \Rightarrow K_{C2} = 0.51$

b - $K_{C3} = (K_{C1})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C3} = (1.96)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C3} = \sqrt{1.96} \Rightarrow K_{C3} = 1.4$

c - $K_{C4} = (\frac{1}{K_{C1}})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C4} = (\frac{1}{1.96})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C4} = \sqrt{\frac{1}{1.96}} \Rightarrow K_{C4} = 0.7$

سؤال (2 – 15) : ثابت الاتزان Kc يساوي 4.2×10^{-7} للتفاعل المتزن : $CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

و ثابت الاتزان Kc يساوي 4.7×10^{-9} للتفاعل المتزن : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_3^{-2} + Ca^{+2}$

و ثابت الاتزان Kc يساوي 4.8×10^{-11} للتفاعل المتزن : $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2}$

فما ثابت الاتزان Kc للتفاعل المتزن : $CO_2 + CaCO_{3(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2HCO_3^-$ ؟

الحل /

تقلب المعادله الثالثه لتصبح كمايلي : $H^+ + CO_3^{-2} \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\quad K_c = \frac{1}{4.8\times10^{-11}}$

ثم تجمع مع المعادلتين الاولى والثانيه :

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_{C1} = 4.2\times10^{-7}$

$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_3^{-2} + Ca^{+2}$ $\qquad K_{C2} = 4.7\times10^{-9}$

$H^+ + CO_3^{-2} \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\qquad K_{C3} = \frac{1}{4.8\times10^{-11}}$

$CO_2 + CaCO_{3(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2HCO_3^-$ $\qquad K_{C4} = K_{C1} \times K_{C2} \times K_{C3}$

$K_{C4} = 4.2 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-9} \times \frac{1}{4.8\times10^{-11}} \Rightarrow K_{C4} = 4.1 \times 10^{-5}$

سؤال (اثرائي) : احسب K_c للتفاعل المتزن : $CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{-2}$ من المعلومات :

$NH_{3\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_c = 2 \times 10^{-5}$

$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$ $\quad K_c = 4 \times 10^{-7}$

$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{-2}$ $\quad K_c = 1 \times 10^{-8}$

$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_c = 1 \times 10^{-14}$

الحل /

تضرب المعادله الاولى × 2 ، و تقلب المعادله الرابعة وتضرب × 2 ، وتبقى المعادله الثانيه والثالثه على حالها ، ثم نجمع المعادلات الناتجه مع بعض وكمايلي :

$2NH_{3\,(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 2OH^-$ $\quad K_{c1} = 4 \times 10^{-5}$

$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$ $\quad K_{c2} = 4 \times 10^{-7}$

$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{-2}$ $\quad K_{c3} = 1 \times 10^{-8}$

$2H^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$ $\quad K_{c4} = 1 \times 10^{+28}$

$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{-2}$ $\quad K_c = K_{c1} \times K_{c2} \times K_{c3} \times K_{c4}$

$K_c = K_{c1} \times K_{c2} \times K_{c3} \times K_{c4}$

$K_c = 4 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-8} \times 1 \times 10^{+28}$ ⇨ $K_c = 16000$

سؤال (2 - 29) : وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئيه K_p بدرجة حرارة 1000 K للتفاعلات :

$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}$ $\quad K_p = 2.9 \times 10^{10}$

$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)}$ $\quad K_p = 5 \times 10^{20}$

احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله الاولى وتضرب × 2 ، وتضرب المعادله الثانيه × 2 ، ثم نجمع المعادلات الناتجه مع بعض وكمايلي :

$2CO_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(s)} + O_{2\,(g)}$ $\quad K_{p1} = (\frac{1}{2.9 \times 10^{10}})^2$

$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)}$ $\quad K_{p2} = (5 \times 10^{20})^2$

$2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(g)}$ $\quad K_p = K_{p1} \times K_{p2}$

$K_p = K_{p1} \times K_{p2}$

$K_p = (\frac{1}{2.9 \times 1010})^2 \times (5 \times 10^{20})^2$ ⇨ $K_p = 2.97 \times 10^{20}$

$\Delta n_g = \Sigma\, n_g\ (products) - \Sigma\, n_g\ (reactants)$ ⇨ $\Delta n_g = 2 - 3$ ⇨ $\Delta n_g = -1$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$ ⇨ $K_C = 2.97 \times 10^{10} \times (0.082 \times 1000)^{-(-1)}$ ⇨ $K_C = 2.4 \times 10^{22}$

((خيرلك أن تسأل مرتين من أن تخطىء مرة واحدة))

حاصل التفاعل (Q) :

هو قيمه افتراضيه (وهميه) لثابت الاتزان K_C يمكن ان تحسب في أي لحظه من التفاعل بنفس العلاقه المستعمله في حساب ثابت الاتزان ويمكن بواسطتها التنبؤ بحالة الاتزان (الحقيقيه) وبالتالي معرفة اتجاه التفاعل .

ملاحظه : ليس بالضروره ان تكون التراكيز المستخدمه في حاصل التفاعل (Q) هي نفسها عند الاتزان وان قيمة حاصل التفاعل قد تكون اكبر أو اصغر أو تساوي ثابت الاتزان K_C .

أما كيفية التنبؤ بحالة الاتزان ومعرفة اتجاه سير التفاعل :

1- اذا كانت $Q = K_C$ فأن النظام في حالة الاتزان .

2- اذا كانت $Q > K_C$ فأن النظام ليس في حالة الاتزان وان تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان وهي سوف تتناقص للوصول الى حالة الاتزان اي ان سير التفاعل سوف يتجه من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) .

3- اذا كانت $Q < K_C$ فأن النظام ليس في حالة الاتزان وان تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند الاتزان وهي سوف تتزايد للوصول الى حالة الاتزان اي ان سير التفاعل سوف يتجه من اليسار الى اليمين (بالاتجاه الامامي) .

ملاحظه : يمكن ايجاد قيمة حاصل التفاعل ايضاً من قيم الضغوط الجزئيه كما هو الحال في ايجاد K_P .

تمرين (2 – 14) : للتفاعل الغازي : $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_C له يساوي 9 :

1) هل ان مزيج مكون من 2 mol من كل من الغازات N_2 , H_2 , NH_3 في وعاء مغلق حجمه 1 L يمثل حالة اتزان ولماذا ؟

2) لو افترضنا ان المزيج غير متزن ، ماحجم الاناء اللازم لجعله متزناً ؟

الحل /

1) $M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow Q = \frac{[2]^2}{[2]^3[2]} \Rightarrow Q = 0.25 \Rightarrow Q \neq K_C \Rightarrow$ ليست حالة اتزان

2) نفرض حجم الوعاء $\alpha \Rightarrow M = \frac{n}{\alpha}$ mol/ L

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow 9 = \frac{[\frac{2}{\alpha}]^2}{[\frac{2}{\alpha}]^3[\frac{2}{\alpha}]} \Rightarrow \alpha = 0.25\ L$$

تمرين (2 – 15) : في اناء حجمه 2 L سخن 1.4 mol من مزيج الغازات HBr , H_2 , Br_2 الى درجة حراره معينه حتى وصل التفاعل حالة الاتزان : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ ، فأذا علمت ان ثابت الاتزان لتكوين مول واحد من HBr من غازي H_2 و Br_2 بدلالة الضغوط الجزئيه K_P يساوي 0.25 فما عدد مولات المواد الناتجه والمتبقيه في الاناء عند الاتزان ؟

الحل /

ملاحظه : عندما توضع المواد المتفاعله والناتجه جميعها في وعاء واحد عند بدء التفاعل فلايمكننا تحديد سير اتجاه التفاعل ، لذلك سوف نفترض كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل بأية اتجاه كان :

الطريقة الاولى : سنفترض ان يكون اتجاه التفاعل نحو تكوين المزيد من HBr (بالاتجاه الامامي) :

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

بما ان ثابت الاتزان المعطى في السؤال هو لتكوين مول واحد : $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)} \quad K_P = 0.25$

بينما معادلة التفاعل (المفترضه) هي لتكون مولين لذا يجب ضرب (معادله تكوين مول واحد) × 2 لتصبح :

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)} \qquad K_P = (0.25)^2 \quad ⇨ \quad K_P = 0.0625$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants) \quad ⇨ \quad \Delta n_g = 2 - 2 \quad ⇨ \quad \Delta n_g = 0$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \quad ⇨ \quad K_C = K_P(RT)^{-0} \quad ⇨ \quad K_C = K_P = 0.0625$$

$$M = \frac{n}{V} \quad ⇨ \quad M = \frac{1.4}{2} \quad ⇨ \quad M = 0.7 \ mol/L$$

نجد حاصل التفاعل Q لتحديد اتجاه التفاعل الحقيقي :

$$Q = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \quad ⇨ \quad Q = \frac{[0.7]^2}{[0.7][0.7]} \quad ⇨ \quad Q = 1 \quad ⇨ \quad Q > K_C \quad ⇨$$ اتجاه التفاعل نحو المتفاعلات

اتجاه التفاعل ⇦ نحو تكوين H_2 و Br_2

	$H_{2(g)}$	+ $Br_{2(g)}$	$\rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.7	0.7	0.7
التغير في التراكيز	+X	+X	−2X
التراكيز عند الاتزان	0.7 + X	0.7 + X	0.7 − 2X

لاحظ الاشارات

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \quad ⇨ \quad 0.0625 = \frac{[0.7-2X]^2}{[0.7+X][0.7+X]}$$ جذر الطرفين وحل المعادله → $X = 0.233$

$$[HBr] = 0.7-2X \ ⇨ \ 0.7-2\times0.233 \ ⇨ \ 0.234 \ mol/L \ ⇨ \ n_{HBr} = M.V \ ⇨ \ 0.234\times2 \ ⇨ \ 0.468 \ mol$$

$$[H_2] = 0.7+X \ ⇨ \ 0.7+0.233 \ ⇨ \ 0.933 \ mol/L \ ⇨ \ n_{H_2} = M.V \ ⇨ \ 0.933\times2 \ ⇨ \ 1.866 \ mol$$

$$[Br_2] = 0.7+X \ ⇨ \ 0.7+0.233 \ ⇨ \ 0.933 \ mol/L \ ⇨ \ n_{Br_2} = M.V \ ⇨ \ 0.933\times2 \ ⇨ \ 1.866 \ mol$$

الطريقه الثانيه (إثرائيه) :

سنفترض ان يكون اتجاه التفاعل نحو تفكك المزيد من HBr (بالاتجاه الخلفي) :

$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$$

وبما ان ثابت الاتزان المعطى في السؤال هو لتكوين مول واحد : $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)} \quad K_P = 0.25$

بينما معادلة التفاعل (المفترضه) هي لتفكك مولين لذا يجب قلب (معادله تكوين مول واحد) وضربها × 2 لتصبح :

$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)} \qquad K_P = \left(\frac{1}{0.25}\right)^2 \quad ⇨ \quad K_P = 16$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants) \quad ⇨ \quad \Delta n_g = 2 - 2 \quad ⇨ \quad \Delta n_g = 0$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \quad ⇨ \quad K_C = K_P(RT)^{-0} \quad ⇨ \quad K_C = K_P = 16$$

$$M = \frac{n}{V} \quad ⇨ \quad M = \frac{1.4}{2} \quad ⇨ \quad M = 0.7 \ mol/L$$

نجد حاصل التفاعل Q لتحديد اتجاه التفاعل الحقيقي :

$$Q = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \quad ⇨ \quad Q = \frac{[0.7][0.7]}{[0.7]^2} \quad ⇨ \quad Q = 1 \quad ⇨ \quad Q < K_C \quad ⇨$$ اتجاه التفاعل نحو النواتج

اتجاه التفاعل ⟹ نحو تكوين H_2 و Br_2

$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)}$$

	$2HBr$	H_2	Br_2
التراكيز الابتدائيه	0.7	0.7	0.7
التغير في التراكيز	−2X	+X	+ X
التراكيز عند الاتزان	0.7 – 2X	0.7 + X	0.7+ X

$K_C = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$ ⇨ $16 = \frac{[0.7+X][0.7+X]}{[0.7-2X]^2}$ → جذر الطرفين وحل المعادله → $X = 0.233$

$[HBr] = 0.7-2X$ ⇨ $0.7-2\times0.233$ ⇨ 0.234 mol/L ⇨ $n_{HBr} = M.V$ ⇨ 0.234×2 ⇨ 0.468 mol

$[H_2] = 0.7+X$ ⇨ $0.7+0.233$ ⇨ 0.933 mol/L ⇨ $n_{H_2} = M.V$ ⇨ 0.933×2 ⇨ 1.866 mol

$[Br_2] = 0.7+X$ ⇨ $0.7+0.233$ ⇨ 0.933 mol/L ⇨ $n_{Br_2} = M.V$ ⇨ 0.933×2 ⇨ 1.866 mol

سؤال (2 – 17) : ثابت الاتزان K_c يساوي 19.9 بدرجة حراره 2500 K للتفاعل المتزن : $Cl_{2\,(g)} + F_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2ClF_{(g)}$

ماذا يحدث لحالة الاتزان اذا كانت تراكيز الخليط : $[Cl_2] = 0.2$ M , $[F_2] = 1$ M , $[ClF] = 1.2$ M ؟

الحل /

نجد قيمة حاصل التفاعل فاذا كانت اكبر من قيمة ثابت الاتزان فأن التفاعل سوف يتجه نحو اليسار (نحو المتفاعلات) ، أما اذا كانت اقل من قيمة ثابت الاتزان فأن التفاعل سوف يتجه نحو اليمين (نحو النواتج) :

$Q = \frac{[ClF]^2}{[Cl2][F2]}$ ⇨ $Q = \frac{[1.2]^2}{[0.2][1]}$ ⇨ $Q = 7.2$ ⇨ $Q < K_C$ ⇨ اتجاه التفاعل نحو اليمين (نحو النواتج)

سؤال (2 – 30) : في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حراره 700 K ، ماتراكيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً ان ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 ؟

الحل /

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ ⇨ $Q = \frac{1\times1}{1\times1}$ ⇨ $Q = 1$ ⇨ $Q < K_C$ ⇨ اتجاه التفاعل نحو اليمين (نحو النواتج)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)}$$

	CO	H_2O	CO_2	H_2
التراكيز الابتدائيه	1	1	1	1
التغير في التراكيز	−X	−X	+ X	+X
التراكيز عند الاتزان	1 – X	1 – X	1 – X	1 – X

$K_C = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ ⇨ $5.29 = \frac{(1+X)^2}{(1-X)^2}$ ⇨ $X = 0.394$

$[CO_2] = [H_2]$ ⇨ $1 - X$ ⇨ $1 - 0.394$ ⇨ 0.606 mol / L

$[CO] = [H_2O]$ ⇨ $1 + X$ ⇨ $1 + 0.394$ ⇨ 1.394 mol / L

ملاحظات :

يمكنك تحديد اتجاه التفاعل دون الاعتماد على قيمة حاصل التفاعل لمقارنتها مع ثابت الاتزان وذلك على ضوء النقاط التالية :

1 – أي عبارة تفهم منها ان النواتج ازدادت بعد وصول التفاعل للاتزان يدل على ان اتجاه التفاعل امامي واي عبارة تفهم منها ان المتفاعلات ازدادت يدل على ان التفاعل خلفي .

2 – مقارنة قيمة تركيز احد المواد قبل الاتزان مع قيمتها عند الاتزان فاتجاه الاتزان يكون باتجاه التركيز الاعلى لتلك المادة عند الاتزان

3– مقارنة قيمة ثابت الاتزان للتفاعل قبل تغير درجة الحرارة وبعدها فاذا إزدادت قيمة الثابت فاتجاه التفاعل امامي ، والعكس صحيح .

4– إذا وردت في السؤال عبارة(ارتفعت أو إزدادت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الباعث للحرارة هو الارجح ، أما إذا وردت عبارة (انخفضت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الماص للحرارة هو الارجح .

((لاتحزن لأنك فشلت مادمت تحاول الوقوف على قدميك مرة اخرى))

العلاقه بين الطاقه الحره ΔG وقيمة حاصل التفاعل Q :

لنفترض ان لدينا التفاعل الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^c[B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

وعند الاتزان ⇦ $0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$

⇨ $\boxed{\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}}$ J/mol ; R = 8.314 J/K.mol

ملاحظات :

1- عند استعمال التراكيز تصبح K_{eq} ⇦ K_C ، وعند استعمال الضغوط تصبح K_{eq} ⇦ K_p .

2- يتضح لنا من العلاقه السابقه امكانية التحكم بتلقائيه التفاعل عن طريق التحكم بالتراكيز والضغوط للمواد المتفاعله أو الناتجه وكمايلي :

التلقائيه	قيمة ΔG°	قيمة $\ln K_{eq}$	قيمة K_{eq}
تلقائي	−	+	اكبر من 1
غير تلقائي	+	−	اقل من 1
حالة اتزان	0	0	1

3- (معلومه رياضيه) ln اي عدد اقل من الواحد هو قيمه سالبه ، و ln اي عدد اكبر من الواحد هو قيمه موجبه .

4- المقدار RT عند STP يساوي 2477.6

تمرين (2 – 16) : احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$ اذا علمت ان الطاقه الحره القياسيه لتكوين الماء هي : ΔG_f° $H_2O_{(l)}$ = - 237 kJ/mol ، وبين هل يحدث التفاعل تلقائياً في 25 °C ؟

الحل /

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ{}_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ{}_{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^\circ = [2 \times \Delta G_f^\circ(H_{2\,(g)}) + \Delta G_f^\circ(O_{2\,(g)})] - [2 \times \Delta G_f^\circ(H_2O_{(g)})]$$

$$\Delta Gr^\circ = [0 + 0] - [2 \times (-237)]$$

$$\Delta Gr^\circ = +474 \text{ kJ/mol} \xrightarrow{\times 1000} 474000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \Rightarrow 474000 = -(8.314 \times 298) \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = -191.3$$

$$K_{eq} = 1.2 \times 10^{-83}$$

وهذه القيمة صغيرة جداً مما يعني ان ذلك التفاعل لايحدث تلقائياً .

سؤال (2 – 33) : وضح الفرق بين ΔG و ΔG° واكتب العلاقه بينهما ، متى تكون قيمة ΔG تساوي ΔG° اثبت ذلك حسابياً ؟

الحل /

ΔG هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف غير قياسية أما ΔG° هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف قياسية

والعلاقه بينهما :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

تكون قيمة ΔG مساويه الى ΔG° عندما تكون قيمة حاصل التفاعل تساوي 1 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 \qquad ; \qquad \ln 1 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta G^\circ$$

سؤال (2 – 34) : اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1atm$ تساوي 1×10^{-14} ، احسب قيمة ΔG° للتأين : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ؟

الحل /

$$25\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 298\ K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -(8.314\times298) \ln 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = 79881.75\ \ J/mol$$

قاعدة لو شاتليه Le Chatelier" s Principle :

علمنا سابقاً ان التفاعل الانعكاسي المتزن يتصف بان سرعة تفاعله الامامي تساوي سرعة تفاعله الخلفي كما ان تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان تراكيز ثابتة ما لم يحدث تغير على الظروف التي يتم عندها التفاعل .فإذا حدث أي تغير في هذه الظروف فان تفاعلا كيميائيا يحدث وتعاد حالة الاتزان من جديد ولكن في موضع اتزان اخر.

ونعني بتغير موضع الاتزان لتفاعل كيميائي متزن : هو مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي بأتجاه تكوين المواد الناتجة او المتفاعلة .

وقد اوجد العالم الفرنسي لوشاتليه قاعده بخصوص ذلك تنص على :

((اذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان ، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة)) .

ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن(لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه)

① تأثير التغير في التركيز :

أ– عند اضافة تراكيز للمواد الناتجة في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ب– عند اضافة تراكيز للمواد المتفاعله في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين(بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ج- عند سحب تراكيز من المواد الناتجه في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين (بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

د- عند سحب تراكيز من المواد المتفاعله في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

الخلاصه : اضافة تراكيز معينه الى احد جهتي التفاعل (جهة المتفاعلات أو جهة النواتج) يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى ، وسحب تراكيز من احدى جهتي التفاعل يرجح التفاعل نحوها .

② تأثير الضغط أو حجم وعاء التفاعل :

أ) اذا كان النظام المتزن مصحوب بنقص في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه < المواد المتفاعله :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) .

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي) .

ب) اذا كان النظام المتزن مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه > المواد المتفاعله :

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي)

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) :

ج) اذا كان النظام المتزن غير مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه = المواد المتفاعله :

فأن تغير الضغط (أو تغير حجم الاناء) ليس له أي تأثير على النظام المتزن : $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

الخلاصه : زيادة الضغط (أو صغر حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاقل ، ونقصان الضغط (أو زيادة حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاكبر .

③ تأثير درجة الحراره :

أ- على التفاعلات الماصه للحراره $(\Delta H = +)$: ⇦ $CaCO_3 + Energy \rightleftharpoons CaO + CO_2$

عند زيادة درجة الحرارة(تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي (الماص للحراره) أي نحو النواتج لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص المتفاعلات جزء من الحرارة لتكوين النواتج وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليسار بالاتجاه الخلفي (الباعث للحراره) أي نحو المتفاعلات لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد الناتجه مع بعضها لتكوين المواد المتفاعله وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان .

ب- على التفاعلات الباعثه للحراره $(\Delta H = -)$: ⇦ $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + Energy$

عند زيادة درجة الحرارة (تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليسار بالاتجاه الخلفي (الماص للحراره) أي نحو المتفاعلات لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص النواتج جزء من الحرارة لتكوين المتفاعلات وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان.

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليمين بالاتجاه الامامي (الباعث للحراره) أي نحو النواتج لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد المتفاعله مع بعضها لتكوين المواد الناتجه وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

الخلاصه : التسخين يرجح التفاعل الماص أو (بتعبير آخر) التفاعل الماص يترجح بالتسخين ، والتبريد يرجح التفاعل أو التفاعل الباعث يترجح بالتبريد .

④ تأثير اضافة العامل المساعد :

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يعمل فقط على خفض طاقة التنشيط، أي يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي والخلفي بنفس القدر فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر في حال عدم وجوده . لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة .

تمرين (2 – 17) : للتفاعل المتزن الاتي : $2BrF_{5\,(g)} \rightleftharpoons Br_{2\,(g)} + 5F_{2\,(g)}$ ، ΔH للتفاعل تساوي 858 kJ عند درجة حراره 1000 K و K_p للتفاعل تساوي 4×10^{-16} . بين هل قيمة K_p عند 1500 K للتفاعل اكبر أم أقل من قيمتها عند 1000 K للتفاعل نفسه ؟

الحل /

يتضح لنا من قيمة ΔH ان التفاعل (الامامي) ماص للحراره وعند رفع درجة الحراره على التفاعل فانه سوف يتجه نحو اليمين للتخلص من الفائض في درجة الحراره وبالتالي تزداد تراكز النواتج عند الاتزان وتقل تراكيز المتفاعلات وبالتالي سوف تزداد K_p لهذا التفاعل .

تمرين (2 – 18) : للتفاعل المتزن الاتي : $3O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2O_{3\,(g)}$ $\quad \Delta H = -428$ kJ/mol

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1- زيادة الضغط على التفاعل وذلك بإنقاص حجم الإناء.

2- زيادة الضغط بإضافة مزيد من O_2 إلى النظام.

3- خفض درجة الحرارة.

4- إضافة عامل مساعد.

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	زيادة الضغط	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
2	إضافة مزيد من O_2	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
3	خفض درجة الحرارة	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
4	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

تمرين (2 – 19) : يصل مزيج الغازات C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 الموضوعه في وعاء مغلق عند 25 °C الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي : $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) + 137$ kJ/mol ، صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجه من هذا التفاعل ؟

الحل /

للحصول على كميات أكبر من الايثان C_2H_6 يجب اتباع الخطوات الاتيه :

1- أن تمّ المحافظة على تركيز غازي C_2H_4 , H_2 عال دائماً أثناء التفاعل بشكل مستمر

2- سحب غاز C_2H_6 بمجرد تكونه وبشكل مستمر من خليط الاتزان

3- التحكم بدرجة الحرارة بحيث لاترتفع عن المعدل المطلوب ولكون التفاعل باعث للحرارة يجب التبريد المستمر للتفاعل

4- اضافة عامل مساعد للوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر(هذه الحالة يجب ان تكون قبل أن يصل التفاعل الى حالة الاتزان)

5- زيادة الضغط على اناء التفاعل أو تقليل حجمه

سؤال (2 – 5) : للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحراره : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا ؟

1- عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن .

2- رفع درجة حرارة اناء التفاعل .

3- سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان .

الحل /

العامل	حالة الاتزان	السبب
زيادة الضغط المسلط	ينزاح باتجاه النواتج	لان حجوم المواد الناتجه اقل (بزيادة الضغط يتجه التفاعل نحو الحجوم الاقل)
رفع درجة حرارة اناء التفاعل	ينزاح باتجاه المتفاعلات	للتخلص من الزياده الحاصله في درجة الحراره (التسخين يرجح التفاعل الماص)
سحب غاز N_2O_4 المتكون	ينزاح باتجاه النواتج	لتعويض النقص الحاصل في تركيز N_2O_4 (سحب تركيز من جهه معينه يرجح التفاعل نحوها)

سؤال (2 – 23) : صف اربع إجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحراره :

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ ؟

الحل /

1- اضافة المزيد من المتفاعلات 2- سحب كميه من الناتج باستمرار 3- زيادة الضغط 4- تبريد التفاعل بأستمرار

سؤال (2 – 6) : التفاعل الغازي المتزن الاتي : $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ تنثالبي التفاعل له يساوي 92.5 kJ/mol

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1- خفض درجة الحراره 2- اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان 3- سحب PCl_3 من خليط الاتزان

4- زيادة الضغط على خليط الاتزان 5- اضافة عامل مساعد ؟

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	خفض درجة الحراره	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
2	اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
3	سحب PCl_3 من خليط الاتزان	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
4	زيادة الضغط على خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
5	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

سؤال (2 – 8) : هل يؤدي دائماً رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما هي التفاعلات التي تؤدي أو لا تؤدي الى زيادة النواتج ؟ بين ذلك مع ذكر أمثلة.

الحل /

لا يؤدي رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ومن امثلة ذلك :

1 – التفاعلات التي يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الماصه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها موجبة حيث تستخدم المتفاعلات الحرارة الفائضة لغرض تكوين النواتج ، فيزداد تركيز المواد الناتجة .

2 – التفاعلات التي لا يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الباعثه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها سالبة . حيث تستخدم النواتج الحرارة الفائضة لغرض تكوين المتفاعلات ، فيقل تركيز المواد الناتجة .

سؤال (2 – 7) : التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي -198.2 kJ ، ماذا يحدث لتراكيز SO_2 , O_2 , SO_3 عند الاتزان بعد :

1- زيادة درجة حراره التفاعل . 2- تقليل الضغط المسلط على التفاعل .

3- زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان 4- اضافة عامل مساعد

الحل /

	العامل	$[SO_2]$	$[O_2]$	$[SO_3]$
1	زيادة درجة حراره التفاعل	يزداد	يزداد	يقل
2	تقليل الضغط المسلط	يزداد	يزداد	يقل
3	زيادة تركيز SO_2	يقل	يقل	يزداد
4	اضافة عامل مساعد	لايتأثر	لايتأثر	لايتأثر

سؤال (2 – 9) : للتفاعل المتزن الباعث للحراره : $2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان : 1- خفض الضغط المسلط على التفاعل 2- تبريد إناء التفاعل ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
خفض الضغط المسلط	يتجه التفاعل نحو الحجوم الاكبر (المتفاعلات)	لايتأثر
تبريد إناء التفاعل	يتجه التفاعل نحو النواتج	يزداد

سؤال (2 – 10) : التفاعل الاتي الماص للحراره يجري في اناء مغلق : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ ماذا يحدث للتفاعل عند :

1- تقليل حجم الاناء 2- اضافة المزيد من CaO لخليط الاتزان 3- سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان

4- اضافة مزيد من CO_2 لخليط الاتزان 5- زيادة درجة الحراره ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان
تقليل حجم الاناء	ينزاح التفاعل باتجاه المولات الاقل في معادلة التفاعل لذا ينزاح بالاتجاه الخلفي.
اضافة المزيد من CaO	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
سحب جزء من $CaCO_3$	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
اضافة مزيد من CO_2	ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات (اضافة تركيز الى جهه معينه يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى)
زيادة درجة الحراره	ينزاح التفاعل نحو النواتج للتخلص من الفائض في درجة الحراره

سؤال (2 – 28) : في اناء مغلق حجمه لتر واحد اجري التفاعل الاتي : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ عند 490 °C ، وكان ثابت سرعة التفاعل الامامي $K_f = 0.6256$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي $K_b = 0.0136$ وان ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872 K يساوي 59 ، بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من اجراءات :

أ– اضافة مزيد من H_2 ب– انخفاض درجة الحراره ج– ازاحة بعض من I_2 ؟

الحل /

أ– عند اضافة مزيد من H_2 سوف يزداد تركيزه وللتخلص من الزياده الحاصله سوف يتجه التفاعل نحو الامام وبالنتيجه تزداد مولات HI .

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0.0256}{0.0136} \Rightarrow K_{eq} = 46$$

يمكننا ملاحظة ان قيمة ثابت الاتزان عند 490 °C تساوي 46 وان قيمته عند 872 °C تساوي 59 ، هذا يعني انه بأرتفاع درجة الحراره تزداد قيمته ، اي ان تراكيز النواتج تزداد وتراكيز المتفاعلات يقل وان اتجاه التفاعل امامي ، وبما ان التسخين يرجح التفاعل الماص لذلك فان التفاعل المذكور هو ماص للحراره .

ب– عند خفض درجة الحراره يترجح التفاعل الباعث (الخلفي) ، اي يتفكك جزء من HI وسوف يقل تركيزه .

ج– عند ازاحة بعض من I_2 سوف يقل تركيزه لذا سوف يتجه التفاعل لتعويض ذلك النقص أي بألاتجاه الخلفي ، وسيقل تركيز HI

سؤال (2 – 31) : للتفاعل : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c له يساوي 6×10^{-3} عند درجة حراره 298 K ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حراره 35 °C هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان قد ازدادت بعد رفع درجة الحرارة وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجة قد ازداد وتراكيز المواد المتفاعله قد قلت اي أن التفاعل اتجه نحو الامام ، ونحن نعلم عند رفع درجة الحرارة يترجح التفاعل الماص ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين هو تفاعل ماص للحرارة.

سؤال (2 – 32) : للتفاعل المتزن الاتي : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حراره 25 °C يحتوي على $[SO_3] = 0.008$ mol/L و $[SO_2] = 0.02$ mol/L و $[O_2] = 0.01$ mol/L وعند تبريد التفاعل الى 10 °C وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل ان التفاعل باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2\,]} \Rightarrow K_C = \frac{(0.008)^2}{(0.02\,)^2(0.01)} \Rightarrow K_C = 16$$

نلاحظ انه بعد تبريد التفاعل ان قيمة ثابت الاتزان قد قلت وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجه قد قلت وتراكيز المواد المتفاعله قد ازدادت اي أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، ونحن نعلم عند تبريد التفاعل يترجح التفاعل الباعث ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ التفاعل هو ماص للحرارة .

العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان :

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في (تراكيز أو ضغوط أو حجوم) المواد المتفاعلة او الناتجة في التفاعلات المتزنة يؤدي فقط الى تغيير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة أي ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان .

اما تغير درجة الحراره يؤدي الى توجيه التفاعل بأتجاه معين للتخلص من الفائض في درجة الحراره أو تعويض النقص الحاصل فيها مما يؤدي الى تغير في تراكيز المتفاعلات أو النواتج وهذا من شأنه تغيير قيمة ثابت الاتزان .

وعليه : لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي الا بتغير درجة الحرارة فقط .

سؤال (2 – 1) : إملأ الفراغات في الجمل الاتيه بما يناسبها :

1- في التفاعل المتزن الاتي : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kj$ فأن خفض درجة الحراره يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ....

2- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند 500 °C تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند 200 °C تساوي 4×10^{-12} فأن ذلك يدل على ان التفاعل .... للحراره .

3- في التفاعل المتزن الاتي : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 171\ kJ$ عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ....

4- في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند .... درجة الحرارة

5- في التفاعل المتزن : $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ فإن .... الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2

6- في التفاعل المتزن : $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على .... قيمة K_c للتفاعل .

7- التغيير ب .... لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي: $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

8- للتفاعل المتزن : $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} + Energy$ يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند .... الحراره للتفاعل

9- في التفاعل المتزن: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل =3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 فأن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي ....

10- في التفاعل المتزن الاتي : $4NH_{3(g)} + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$ بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل = 1×10^{28} ، فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين ....

11- عندما تكون K_p اصغر من K_c فأن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة .... من مجموع عدد مولات المواد الناتجة.

12- اذا كان حاصل التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان K_c للتفاعل فأن التفاعل يتجه نحو المواد ....

13- عند رفع الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتكونة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ....

14- العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقه ....

15- عند خفض الضغط في خليط متزن $(\Delta n_g = -1)$ فالتفاعل ينزاح نحو.............. وثابت الاتزان K_c ....

16- تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فأن ثابت الاتزان ....

17- عندما Δn_g = ... لايكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان

18- يترجح التفاعل.................. لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل.

19- في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند .... درجة الحرارة.

20- في تفاعل متزن وجد ان $K_c = \frac{K_p}{RT}$ مما يدل على ان مجموع مولات المواد الغازية الناتجة في هذا التفاعل .... من مجموع مولات المواد الغازية المتفاعلة .

الحل /

1- الناتجه 2- باعث 3- ترتفع 4- رفع (زياده) 5- خفض (تقليل) 6- خفض 7- الضغط 8- خفض (تقليل) 9- 3 atm 10- المواد الناتجه 11- اكبر 12- الناتجه 13- المتفاعلات 14- طرديه 15- المتفاعلات - لايتأثر 16- لايتأثر 17- صفر 18- الخلفي 19- زياده 20- اكبر

سؤال (2 – 2) : اختر الجواب الصحيح :

1- ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن : $2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(g)}$ عند درجة حراره $727\ ^\circ C$ تبلغ 4.17×10^{-2} ، فأن اتجاه التفاعل عند خلط 0.4 M من SO_3 و 0.1 M من O_2 و 0.02 M من SO_2 تكون :

أ- بأتجاه المواد المتفاعلة. ب -بأتجاه المواد الناتجة. ج -التفاعل في حالة اتزان ديناميكي. د -كل الاجابات السابقة خاطئة.

2- التفاعل المتزن : $CaO_{(s)} + CO_{2\,(s)} \rightleftharpoons CaCO_{3\,(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان ب- يزداد الضغط الكلي ج- تضاف كميه من CaO الى خليط الاتزان د- كل الاجابات السابقه خاطئه

3- التفاعل المتزن : $2IF_{(g)} \rightleftharpoons F_{2\,(g)} + I_{2\,(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^{6} بدرجة حراره 200 K فأذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و 4×10^{-3} atm لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ- 4×10^{-3} ب- 4×10^{-3} ج- 4×10^{-3} د- كل الاجابات السابقة خاطئة

4- اذا كانت قيمة K_c للتفاعل : $LiI_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + Li_{(g)}$ عند 300 K تساوي 640.3 فأن قيمة K_c للتفاعل :

عند درجة الحراره نفسها تساوي : $2LiI_{(g)} \rightleftharpoons 2Li_{(g)} + I_{2(g)}$

أ- 25.3 ب- 41×10^4 ج- 15.6×10^5 د- كل الاجابات السابقة خاطئة

5- عند مزج محلول K_2CrO_4 مع محلول HCl فأنه يصل الى حالة الاتزان حسب المعادله الايونيه التاليه :

$2CrO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ فأذا اردنا ان نجعل $Cr_2O_7^{-2}$ هو السائد في الاناء فأننا نقوم بالآتي :

أ- نضيف المزيد من الماء ب- نضيف المزيد من HCl ج- نضيف المزيد من $K_2Cr_2O_7$ د- كل الاجابات السابقة خاطئة

6- عند اضافة محلول NaOH الى المزيج في السؤال السابق فأننا نتوقع ان يحدث :

أ- زيادة بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ ب- زيادة بتركيز H_2O ج- نقص بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ د- كل الاجابات السابقة خاطئة

7- للتفاعل المتزن : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kJ$ قيمة K_p للتفاعل عند 25 °C تساوي 5.5×10^{-5}

لذا فأن قيمة K_c للتفاعل تساوي :

أ- 22513.3 ب- 9×10^4 ج- 0.03 د- كل الاجابات السابقة خاطئة

8- للتفاعل المتزن : $Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2Br_{(g)}$ قيمة K_p عند الاتزان 2558.4 بدرجة حراره 4000 K وقيمة K_f للتفاعل بدلالة التراكيز المولاريه تساوي 1.56 فأن قيمة K_b تساوي :

أ- 0.2 ب- 20 ج- 7.8 د- كل الاجابات السابقة خاطئة

9- للتفاعل المتزن : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_{(g)}$ ثابت الاتزان $K_p = 2$ فأن التفاعل يتجه نحو النواتج عندما تكون التراكيز المولاريه للمواد الناتجه والمتفاعله بوحدات mol/L هي الاتي :

أ- $[HI] = 0.1\ ,\ [I_2] = 0.05\ ,\ [H_2] = 0.05$ ب- $[HI] = 0.4\ ,\ [I_2] = 0.1\ ,\ [H_2] = 0.2$

ج- $[HI] = 0.01\ ,\ [I_2] = 0.0002\ ,\ [H_2] = 0.0025$ د- كل الاجابات السابقة خاطئة

سؤال (2 – 3) : علل مايأتي :

1- زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي $\Sigma n_{g\,(Reactants)} < \Sigma n_{g\,(Products)}$ يؤدي الى خفض المنتوج ؟

ج / عند زيادة حجم الاناء يتجه التفاعل نحو المولات الأكبر (مولات المواد المتفاعلة) لذا ستقل كمية المنتوج

2- في التفاعل الافتراضي المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + Energy$ لاتتغير حرارة إناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي ؟

ج / عند زيادة الضغط يتجه التفاعل المتزن الى المولات الاقل ولأن في هذا التفاعل عدد مولات النواتج والمتفاعلات متساوي لذا لن يتأثر موضع الاتزان بزيادة الضغط .لن تتغير حرارة التفاعل حيث ان كمية الحرارة المفقودة تساوي كمية الحرارة المكتسبة .

3- قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً ؟

ج / ثابت الاتزان يمثل النسبة بين تراكيز المواد الناتجة و تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان مرفوعة الى اس يمثل عدد مولاتها ولأن التفاعلات غير الإنعكاسية يكون احد تراكيزها او جميعها للمواد المتفاعلة =صفر لأنها تستهلك تماماً لذا فالكمية الناتجة تكون كبيرة جداً لذا تكون قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً .

4- ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما : $K_c = 0.3$, $Q = 1$ ؟

ج / لان قيمة Q اكبر من K_c فالتفاعل سيتجه نحو المتفاعلات (خلفي) ، ولأن التفاعل ماص للحرارة ، فالتفاعل الخلفي باعث للحرارة ، اي تصبح كمية الحرارة المنبعثة بالاتجاه الخلفي اكبر من كمية الحرارة الممتصة بالاتجاه الامامي وتسبب ارتفاع حرارة التفاعل لذا سترتفع حرارة التفاعل .

5- يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة الحراره ؟

ج / انخفاض قيمة K_c تعني أنخفاض تركيز النواتج وزيادة تركيز المواد المتفاعلة وهذا يعني أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، لذا نستنج ان التفاعل الخلفي ماص للحرارة والامامي باعث للحرارة ، لذا يُعدّ التفاعل باعثاً للحرارة .

6- قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة ؟

ج / عند رفع درجة الحرارة فالتفاعل يتجه نحو الماص للتقليل من الفائض بدرجة الحرارة ، أي سيتجه التفاعل نحو الامام ، لذا تزداد النواتج ، ولأن K_c قيمته تتناسب طردياً مع تراكيز النواتج لذا تزداد قيمة K_c .

7- زيادة الضغط على خليط متوازن $(\Delta n_g = +1)$ فإن الاتزان ينزاح بأتجاه المتفاعلات ؟

ج / Δn_g قيمتها موجبة فهذا يعني عدد مولات النواتج في المعادلة أكبر من عدد مولات المواد المتفاعلة ، وعند زيادة الضغط يتجه التفاعل نحو المولات الاقل ، لذا فانه يتجه نحو المواد المتفاعلة.

8- تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة ؟

ج / التفاعلات التي تتوقف هي تفاعلات تامة ، لانه يحدث استهلاك تام لاحد او المواد المتفاعلة جميعها ، اما التي تظهر وكأنها متوقفة فهي تفاعلات مستمرة باتجاهين وصلت الى حالة الاتزان واصبحت التراكيز ثابته .

9- في التفاعل المتزن الاتي : $SO_{2\,(g)} + Energy \rightleftharpoons SO_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$ ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان ؟

ج / عند اضافة SO_2 تزداد تراكيز النواتج فتبدأ بالتخلص من الفائض بتحويل قسم من تراكيزها الى SO_2Cl_2 اي ينزاح التفاعل نحو الخلف ولأن التفاعل ماص للحرارة فالخلفي باعث للحرارة اي انها تنتج حرارة تصبح كمية الحرارة المنبعثة بالاتجاه الخلفي اكبر من كمية الحرارة الممتصة بالاتجاه الامامي لذا ترتفع حرارة التفاعل .

(العلم خير من المال ، لأن المال تحرسه والعلم يحرسك)

الفصل الثالث : الاتزان الايوني

تحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل ولذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء . ويستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير المحاليل ، ويعرف المحلول على انه : مزيج متجانس يتكون من المذيب (الكميه الاكبر) والمذاب (الكميه الاقل) الذي قد يتكون من ماده واحده أو اكثر . وسوف نتناول في هذا الفصل المحاليل المائيه فقط (التي يكون فيها المذيب هو الماء) .

المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية :

تقسم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليها المائية على نقل التيار الكهربائي :

المواد الالكتروليتيه : هي المواد التي يكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : $NaCl$, HCl , KNO_3

المواد الغير الكترولتيه : هي المواد التي لايكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : السكر والكحول .

الالكتروليتات :

هي المحاليل التي تتكون من ذوبان المركبات الايونيه والتساهميه المستقطبه في الماء حيث تنتج ايونات موجبه وأيونات سالبه ، ويمكن ان تكون املاح أو حوامض أو قواعد وتتميز بمايلي :

1- لها القابليه على التوصيل الكهربائي .
2- تكون محصلة الشحنة الكهربائية لأيوناتها مساوية للصفر، أي ان محاليها تكون متعادلة كهربائيا .
3- عند ذوبانها في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبه وسالبه .
4- تعتمد قابليتها للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول.

يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما :

الالكتروليتات القويه :

هي المواد التي ينتج عن ذوبانها في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليها المائية الى ايونات مثل : NH_4Cl , $NaOH$, $NaCl$, H_2SO_4 , HCl وهي تشمل الحوامض القويه والقواعد القويه ومعظم الاملاح الذائبه في الماء .

$$HCl \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$
$$NaOH \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ملاحظه : يدل السهم المنفرد بأتجاه واحد (→) على ان التفاعل تام وغير انعكاسي . ويمكن حساب تركيز الايون الموجب أو السالب الناتج من تفكك الالكتروليت القوي بطريقتين :

1- مباشرةً حسب المعادله التاليه : تركيز الايون = تركيز الالكتروليت الابتدائي × عدد مولات ذلك الايون (حسب معادلة التفكك الموزونه)

2- استعمال طريقة الجدول (كما مر بنا في الفصل الثاني)

تمرين (3 – 1) : احسب تراكيز الاصناف الايونيه في محاليل المركبات التاليه وحسب التراكيز المشار اليها :

أ – HBr (0.25 M) ب – KOH (0.055 M) ج- $CaCl_2$ (0.155 M) ؟

(أ)

	HBr	$\rightarrow$	H^+	$+$	Br^-
التركيز الابتدائي	0.25		0		0
التغير في التراكيز	−0.25		+0.25		+0.25
التراكيز النهائيه	0		0.25 M		0.25 M

(ب)

	KOH	$\rightarrow$	K^+	$+$	OH^-
التركيز الابتدائي	0.055		0		0
التغير في التراكيز	−0.055		+0.055		+0.055
التراكيز النهائيه	0		0.055 M		0.055 M

(ج)

	$CaCl_2$	$\rightarrow$	Ca^{+2}	$+$	$2Cl^-$
التركيز الابتدائي	0.155		0		0
التغير في التراكيز	−0.155		+0.155		+0.155
التراكيز النهائيه	0		0.155 M		0.155 M

ملاحظه : في هذا الفصل سوف نهمل الصف الثاني من الجدول (التغير في التراكيز) إختصاراً .

الالكتروليتات الضعيفه :

هي المواد التي ينتج عند ذوبانها في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهرباء لكونها تتأين بشكل جزئي (محدود) مثل : AgCl , CH_3COOH , NH_3 وهي تشمل الحوامض الضعيفه والقواعد الضعيفه والاملاح شحيحة الذوبان في الماء :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4{}^+ + OH^-$$
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^+$$

ينتج عن الذوبان محلول يحتوي على ثلاثة اصناف : أيونات موجبه وايونات سالبه وجزيئات غير متأينه ، ويدل السهم المزدوج بأتجاهين (⇌) على ان التفاعل غير تام (انعكاسي) ، يمكن أن يصل فيها نظام التفاعل الى حالة اتزان بين الايونات يمين المعادلة والجزيئات التي في يسار المعادلة وتكون فيه سرعة تفكك الجزيئات (سرعة التفاعل الامامي) مساوية لسرعة اتحاد الايونات لتكوين الجزيئات (سرعة التفاعل الخلفي) ويوصف بانه اتزان أيوني و هو حالة اتزان حركي بين الايونات يمين المعادلة والمواد في يسارها يكون فيها سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وتكون فيها جميع مكونات المحلول في تفاعل مستمر مع بقاء تراكيزها ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

ويمكن أن يعبر عنه بدلالة **ثابت الاتزان K_C** والذي يعرف على انه :

((حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى أس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة)) :

يعبر عن ثابت الاتزان للامونيا

$$K_C = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان لحامض الخليك

$$K_C = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ملاحظه :

1- تمثل الاقواس [ ] التراكيز المولارية للاصناف المكونة للمحلول عند حالة الاتزان ، وتكون القيمة العددية لثابت الاتزان Kc ثابته عند ثبوت درجة الحرارة .

2- لايذكر تركيز الماء في معادلة حساب ثابت الاتزان للامونيا لأن تركيزه كبير جداً مقارنةً مع تركيز بقية الاصناف لذا يبقى تركيزه ثابت تقريباً .

الحوامض والقواعد والاملاح (الالكتروليتات) الشائعه : (حفظ)

الحوامض		القواعد		الاملاح	
القويه	الضعيفه	القويه	الضعيفه	تامة التأين	شحيحة الذوبان
HCl	HF	$NaOH$	NH_3	$NaCl$	$AgCl$
HNO_3	HCN	KOH	CH_3NH_2	KNO_3	$Mg(OH)_2$
$HClO_4$	H_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$C_6H_5NH_2$	K_2SO_4	Ag_2S
H_2SO_4	$HCOOH$	$Ba(OH)_2$	C_5H_5N	NH_4Cl	Hg_2Cl_2
HI	CH_3COOH	$Al(OH)_3$		KCN	$HgCl_2$
H_2CrO_4	H_3PO_4	$LiOH$		$NaNO_2$	CaF_2
$HMnO_4$	HNO_2	$RbOH$		$Mg(NO_3)_2$	$Pb_3(PO_4)_2$
HBr	C_6H_5OH			$AgNO_3$	$PbSO_4$
	C_6H_5OH			$BaCl2$	$BaSO_4$
	$H_2C_2O_4$			KI	$Zn(OH)2$
				NaF	$MgF2$
				$K_2Cr_2O_7$	$MgCO_3$
					Ag_2CrO_4
					$Ca_3(PO_4)_2$

تفكك الالكتروليتات الضعيفه :

يعرف الحامض حسب مفهوم برونشتد – لوري على انه :

الماده التي لها القابليه على فقدان بروتون لتكوين قاعده قرينه : ((قاعده قرينه + بروتون ⇌ حامض))، وقد يكون الحامض جزيئة متعادله أو ايون موجب أو ايون سالب مثل : HSO_4^- , NH_4^+ , CH_3COOH , HCl .

وتعرف القاعدة حسب مفهوم برونشتد – لوري على انها :

الماده التي لها القابليه على اكتساب ذلك البروتون وتكوين حامض قرين : ((حامض قرين ⇌ بروتون + قاعده)) ، وقد تكون القاعده جزيئه متعادله أو أيون موجب أو أيون سالب مثل : OH^- , CH_3COO^- , NH_3 , CN^- .

ملاحظات :

1- تعتمد قوة الحامض على مدى قدرته على فقدان البروتون وتعتمد قوة القاعده على مدى قدرتها على اكتساب البروتون وعلى الوسط الذى يحتوي هذه الاصناف .

2- لكل حامض برونشتد قاعدة قرينه تعاكسه بالقوه ، ولكل قاعدة برونشتد حامض قرين يعاكسها بالقوه .

3- القاعده القرينه هي الماده الناتجه من حامض برونشتد بعد فقدانه بروتون .

4- الحامض القرين هو الماده الناتجه من قاعدة برونشتد بعد اكتسابها البروتون .

$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

حامض قوي ، قاعدة ضعيفه ، حامض قرين قوي ، قاعدة قرينه

الحوامض الضعيفة :

تُعَدُّ الحوامض الضعيفة الكتروليتات ضعيفة لاتتأين كلياً في الوسط المائي لذلك فان عملية تفككها تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والايونات الناتجة من عملية التفكك والتي يمكن التعبير عنها بوساطة ثابت الاتزان K_a $(a \rightarrow \text{Acid})$:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

ملاحظات :

1- تنطبق المعادله اعلاه على الحوامض الضعيفه دون الحوامض القويه التي تتفكك كلياً .

2- كلما ازدادت قيمة K_a ازداد مقدار التفكك وبالتالي ازدادت قوة الحامض النسبيه ، لذلك يمكن اعتباره مقياس لقوة الحامض النسبيه

3- يمكن ايجاد $[H^+]$ من معرفة تركيز الحامض الضعيف وقيمة ثابت تفككه .

4- يمكن ايجاد درجة التأين (التفكك) للحامض الضعيف حسب المعادلة :

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للماده}}$$

أو

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$$

5- يمكن ايجاد النسبه المئويه للتأين (التفكك) حسب المعادلة :

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ أو ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ × 100 ٪

كيفية حل المسائل المتعلقه بالموضوع :

1- تكتب معادلة تفكك الحامض الضعيف وبشكل موزون كيميائياً

2- ينظم جدول (كما ورد في الفصل الثاني) يتضمن الصفوف (التراكيز الابتدائيه ، تراكيز الاتزان)

3- اذا كانت قيمة $K_a \leq 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $\leq$ 5٪ ، نستعمل طريق التقريب في حل المعادله (اهمال X المطروحه من التركيز الاصلي للحامض الضعيف) .

4- اذا كانت قيمة $K_a > 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $>$ 5 ٪ ، نستعمل طريق الدستور في حل المعادله :

وتتلخص طريقة الدستور بمايلي :

اذا كانت لدينا المعادلة الرياضيه التاليه : $aX^2 + bX + C = 0$ ⇦ $x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2-4ac)}}{2a}$

وحل المعادلة يعطي قيمتين ل x احداهما موجبه (تؤخذ) ، وسالبه (تهمل) .

عزيزي الطالب : ارجو منك التركيز على طريقة التقريب حصراً ، ولقد أشير الى استخدام الدستور لاطلاع الطلبة على وجود مثل هذا النوع من الاسئلة ولا وجوب للتركيز على هذا الاستخدام في هذه المرحلة .

5- عند تخفيف الحامض فأن درجة تفككه سوف تزداد (وهذا متوقع حسب قاعدة لو شاتليه ، حيث تؤدي عملية التخفيف الى ازاحة موقع الاتزان الى موضع جديد لأزالة تأثير عملية التخفيف وذلك بأن يزداد تفكك الحامض) ، ولأيجاد تركيز الحامض بعد التخفيف :

تركيز الحامض بعد التخفيف = $\frac{\text{تركيز الحامض قبل التخفيف}}{\text{عدد مرات التخفيف}}$

تمرين (3 – 2) : احسب تركيز ايون الهيدروجين في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك $(K_a = 4.9 \times 10^{-10})$ تركيزه 0.2 M ؟

الحل /

	$HCN_{(aq)}$ ⇌	$H^+{}_{(aq)}$ +	$CN^-{}_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow 4.9 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)} \Rightarrow X = 0.99 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

تهمل

مثال : احسب درجة التفكك والنسبه المئويه للتأين لمادة HF $(K_a = 6.8 \times 10^{-4})$ في محلولها المائي الذي تركيزه 0.1 M ؟

الحل /

	$HF_{(aq)}$ ⇌	$H^+_{(aq)}$ +	$F^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a > 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة الدستور :

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \Rightarrow 6.8 \times 10^{-4} = \frac{(X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X^2 - 6.8 \times 10^{-4}X + 6.8 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2-4ac}}{2a} \Rightarrow x = \frac{-6.8\times10^{-4} \pm \sqrt{(6.8\times10^{-4})^2 - 4\times6.8\times10^{-5}}}{2} \Rightarrow x = 7.91\times10^{-3}$$

درجة التفكك = (تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان) / (التركيز الابتدائي للماده) ⇐ $= \frac{7.91\times10^{-3}}{0.1}$ ⇐ 0.079

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ ⇐ = 0.079 × 100 ٪ ⇐ 7.9 ٪

تمرين (3 – 3) : احسب تركيز أيون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH ، $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه : أ– 0.2 M ب– بعد تخفيفه لمئة مره ؟

الحل / أ)

	$C_6H_5OH_{(aq)}$ ⇌	$H^+_{(aq)}$ +	$C_6H_5O^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

(X−) تهمل

ب) تركيز الحامض بعد التخفيف = (تركيز الحامض قبل التخفيف) / (عدد مرات التخفيف) ⇐ $= \frac{0.2}{100}$ ⇐ 0.002 M

	$C_6H_5OH_{(aq)}$ ⇌	$H^+_{(aq)}$ +	$C_6H_5O^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.002	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.002– X	X	X

بما ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.002-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

(X−) تهمل

سؤال (3 – 10) : اذا علمت ان قيمة K_a لحامض البروبانويك C_2H_5COOH تساوي 1.3×10^{-5} ، ماالنسبه المئويه لتفكك الحامض في محلوله المائي ذي تركيز 0.65 M ؟

الحل /

$$C_2H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + C_2H_5COO^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.65	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.65 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a \le 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{(0.65-X)} \Rightarrow X = 2.91 \times 10^{-3}\ M = [H^+]$$

تهمل

درجة التفكك = تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان / التركيز الابتدائي للماده ⇦ $= \frac{2.9 \times 10^{-3}}{0.65}$ ⇦ 0.0045

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ ⇦ = 0.0045 × 100 ٪ ⇦ 0.45 ٪

سؤال (3 – 17) : يتأين حامض الخليك في محلوله المائي ذو التركيز 0.01 M بمقدار 4.2 % ، احسب ثابت تأين الحامض ؟

الحل /

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

X X

٪ للتأين = المتأين / الاصلي × 100 ٪ ⇦ 4.2 = المتأين / 0.01 × 100 ٪ ⇦ المتأين = $[H^+]$ = 4.2×10^{-4} M

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow K_a = \frac{(4.2\times10^{-4})^2}{0.01} \Rightarrow K_a = 1.76 \times 10^{-5}$$

سؤال (3 – 26) : اذا علمت ان النسبه المئويه لتفكك 0.1 M حامض الهيدرو سيانيك HCN تساوي 0.01 % ، كم هو ثابت تأين هذا الحامض ؟

الحل /

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

X X

٪ للتأين = المتأين / الاصلي × 100 ٪ ⇦ 0.01 = المتأين / 0.1 × 100 ٪ ⇦ المتأين = $[H^+]$ = 10^{-5} M

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow K_a = \frac{(10^{-5})^2}{0.1} \Rightarrow 10^{-9}$$

الحوامض الضعيفة أحادية البروتون و المتعددة البروتون :

تعرف الحوامض احادية البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين)بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها ثابت تفكك واحد مثل : HCl , HF .

وتعرف الحوامض متعددة البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك اكثر من ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين) اكثر من بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها اكثر من ثابت تفكك واحد مثل : H_3PO_4 , H_2SO_4 ، ويكون $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ أي ان الحامضيه تقل كلما فقد بروتوناً ؟ ويعود السبب في ذلك الى نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة بسبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين ايونات ذوات الشحنات المختلفة .

القواعد الضعيفه :

تعرف القاعدة الضعيفة حسب مفهوم برونشتد على انها الصنف الذي له قابلية جزئية(غير تامة)على اكتساب البروتونات من المذيب، ولذلك فانها تتميز بان لها ثابت تفكك ويرمز له بالرمز K_b (b → Base) :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad ⇨ \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ملاحظه : تطبق كافة الملاحظات والقوانين السابق ذكرها في موضوع الحوامض الضعيفه ، وعند حل الامثلة الحسابية المتعلقة بالقواعد الضعيفة يتبع نفس الاسلوب الذي أُستخدمَ عند التعامل مع الحوامض الضعيفة باستخدام التقريب من عدمه .

تمرين (3 – 4) : احسب درجة التأين للمحلول المائي للأنلين C_6H_7N $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي 0.1 M ؟

الحل /

	$C_6H_7N_{(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ ⇌	$C_6H_7NH^+_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[C_6H_7NH^+][OH^-]}{[C_6H_7N]} \quad ⇨ \quad 3.8 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.1-X)} \quad ⇨ \quad X = 0.62 \times 10^{-5}\ M = [OH^-]$$

تهمل

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للماده}} ⇦ \frac{0.62\times10^{-5}}{0.1} ⇦ 6.2 \times 10^{-5}$$

سؤال (3 – 11) : ماتركيز الامونيا NH_3 في المحلول المائي الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01\ M$ و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} ؟

الحل /

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.01)(1.2\times10^{-5})}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = 6.67 \times 10^{-3}$$

التأين الذاتي للماء :

هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيئة ماء الى جزيئة ماء اخرى لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد ، وتعتبر هذه العملية عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء ، ويمكن حدوث هذه العمليه في الماء النقي أو في المحاليل المائيه .

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \; OH^- \qquad \text{or} \qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

توصف عملية الأتزان هذه بدلالة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow K_w = (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) \Rightarrow K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ان الماء النقي هو وسط متعادل(اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية .

وعند اضافة حامض معين للماء النقي سوف يزداد $[H^+]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[OH^-]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

أما عند اضافة قاعده معينه للماء النقي سوف يزداد $[OH^-]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[H^+]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

ملاحظات :

1- يمكن باستخدام العلاقه : $K_w = [H^+][OH^-]$ حساب $[H^+]$ بدلالة $[OH^-]$ وبالعكس حيث ان $K_w = 1 \times 10^{-14}$

2- عند اضافة حامض فأن $[H^+]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[H^+]$ القادم من الحامض) ، وإذا كان الحامض قوي يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[H^+]$ القادم من الحامض ، ومن ثم نجد $[OH^-]$ حسب المعادلة اعلاه .

3- عند اضافة قاعده فأن $[OH^-]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[OH^-]$ القادم من القاعده) ، وإذا كانت القاعده قويه يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[OH^-]$ القادم من القاعده ، ومن ثم نجد $[H^+]$ حسب المعادلة اعلاه .

تمرين (3 – 5) : احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائيه في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائيه بتراكيز :

أ – 0.01 M ب – $2 \times 10^{-9}\ M$ ؟

الحل /

أ) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.01} \Rightarrow 1 \times 10^{-12}$ M

ب) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{2\times10^{-9}} \Rightarrow 5 \times 10^{-6}$ M

سؤال (3 – 1) : المعادله الاتيه تبين حالة الاتزان بين جزيئات الماء وأيوناته : $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$:

أ – هل يتأثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحراره ؟ ب – ماقيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 ℃ ، وكم هو تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيد في الماء النقي ؟

الحل /

أ – نعم يتأثر النظام المتزن بتغير درجة الحرارة ، حيث ان زيادة درجة الحراره يؤدي الى زيادة تفكك الماء لأن التفاعل ماص للحراره (بالتسخين يترجح التفاعل الماص) .

ب – قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 ℃ = 10^{-14} ، وأن $[H^+] = [OH^-]$ في الماء النقي = 10^{-7}

الأس الهيدروجيني (الدالّه الحامضيه) pH :

يستخدم الأس الهيدروجيني pH للتعبير عن حامضية أو قاعدية المحلول عند معرفة التراكيز المولاريه $[OH^-]$ أو $[H^+]$ بمجموعة الارقام الموجبه من 0 الى 14 بدلاً من استخدام التراكيز الصغيره جداً ل $[OH^-]$ أو $[H^+]$

$$pH = -log\,[H^+] \quad \Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -log\,[OH^-] \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pH + pOH = 14$$

المخطط ادناه يوضح العلاقه بين قيمة pH ومدى حامضية أو قاعدية المحلول :

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

زيادة الحامضيه ← متعادل → زيادة القاعديه

$[H^+]$ $[OH^-]$

ملاحظات :

1) كلما ازدادت قيمة pH قلت الحامضيه وأزدادت القاعديه ، وكلما قلت pH ازدادت الحامضيه وقلت القاعديه .

2) كلما ازدادت قيمة pH قل $[H^+]$ وأزداد $[OH^-]$ ، وكلما قلت قيمة pH ازداد $[H^+]$ وقل $[OH^-]$.

3) يتناسب pH طردياً مع $[OH^-]$ وعكسياً مع $[H^+]$

4) من الممكن ان تكون قيمة pH أقل من الواحد واكبر من 14 في الحوامض والقواعد المركزه جداً

معلومات رياضيه مهمه :

1) $log\,x = y \quad \Rightarrow \quad x = 10^y$

2) $log\,10^{\pm n} = \mp n$

3) $log\,x^y \quad \Rightarrow \quad y = log\,x$

4) $ln\,x = y \quad \Rightarrow \quad x = e^x \quad \Rightarrow \quad x = 2.718^y$

5) $\ln x = 2.303 \log x$

6) $\log x = \frac{\ln x}{2.303}$

7) $\log (x . y) = \log x + \log y$

8) $\log (\frac{x}{y}) = \log x - \log y$

9) $\ln x = y$, $\ln z = y$ ⇨ $x = z$

ملاحظات :

1) كيفية ايجاد قيمة pH اذا علمنا $[H^+]$ (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / جد قيمة pH لمحلول مائي تركيز ايونات الهيدروجين يساوي 2.51×10^{-11} ؟ استفد : $\log 2.51 = 0.4$

الحل /

$pH = -\log [H^+]$

$pH = -\log (2.51 \times 10^{-11})$ ⇨ ∵ $\log (x . y) = \log x + \log y$

$pH = -(\log\ 2.51 + \log 10^{-11})$ ⇨ ∵ $\log 10^{\pm n} = \mp n$

$pH = -(0.4 + (-11))$

$pH = 10.6$

2) كيفية ايجاد قيمة $[H^+]$ اذا علمنا pH (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / ماهو تركيز أيونات الهيدروجين في محلول مائي دالته الحامضيه $pH = 10.6$ ؟ استفد : $\log 2.51 = 0.4$

الحل /

$\log x = y$ ⇨ $y = 10^x$; $\log 2.51 = 0.4$ ⇨ $2.51 = 10^{0.4}$

$[H^+] = 10^{-pH}$

$[H^+] = 10^{-10.6}$

نجزء المقدار ($10^{-10.6}$) الى جزئين بحيث يكون :

الجزء الاول عشره أُس ناتج تقريب الأُس 10.6 الى اقرب (اعلى) عدد صحيح ⇦ 10^{-11}

والجز الثاني عشره أُس مقدار الزياده التي تم التقريب بها (11−10.6 = 0.4) ⇦ $10^{0.4}$:

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}\ M$

طريقه ثانيه :

$[H^+] = 10^{-10.6}$

$[H^+] = 10^{-10.6 + 11 - 11}$

$[H^+] = 10^{0.4 - 11}$

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}\ M$

تمرين (3 – 6) : احسب قيم الداله الحامضيه pH للمحاليل الاتيه : (أ) 6×10^{-4} HCl (ب) $0.03\ M$ H_2SO_4 ؟

استفد : $\log 6 = 0.78$.

الحل /

أ)

	HCl	$\rightarrow$	H^+	+	Cl^-
التراكيز الابتدائيه	6×10^{-4}		0		0
التراكيز عند الاتزان	0		6×10^{-4}		6×10^{-4}

$$pH = -log\,[H^+]$$
$$pH = -log\,(6 \times 10^{-4})$$
$$pH = -(log\ 6 + log10^{-4})$$
$$pH = -(0.78 + (-4)) \quad \Rightarrow \quad pH = 3.22$$

ب)

	H_2SO_4	$\rightarrow$	$2H^+$	+	$SO_4{}^-$
التراكيز الابتدائيه	0.03		0		0
التراكيز عند الاتزان	0		2×0.03		0.03

$$[H^+] = 2 \times 0.03 \quad \Rightarrow \quad 0.06\ \text{M}$$
$$pH = -log\,[H^+]$$
$$pH = -log\,(0.06)$$
$$pH = -log\,(6 \times 10^{-2})$$
$$pH = -(log\ 6 + log10^{-2})$$
$$pH = -(0.78 + (-2))$$
$$pH = 1.22$$

تمرين (3 – 7) : اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.32 ماهي مولارية المحلول ؟

استفد : $\log 4.79 = 0.68$

الحل /

$$log\ x = y \quad \Rightarrow \quad y = 10^x \quad ; \quad \log 4.78 = 0.69 \quad \Rightarrow \quad 4.79 = 10^{0.68}$$
$$[H^+] = 10^{-pH}$$
$$[H^+] = 10^{-3.32}$$
$$[H^+] = 10^{0.68} \times 10^{-4}$$
$$[H^+] = 4.79 \times 10^{-4}\ M$$

سؤال (3 – 2) : جد مقدار التغير في قيمة pH للماء عند اضافة الى لتر من المحاليل الاتيه : (1) 1 mL من HCl تركيزه 10 M (2) 1 mL من NaOH تركيزه 10 M ؟

الحل /

(1) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 10^{-2}\ M = [H^+]$

$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,10^{-2} \Rightarrow pH = 2 \Rightarrow \Delta pH = 7 \rightarrow 2 = -5$

(2) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 10^{-2}\ M = [OH^-]$

$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,10^{-2} \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow pH = 12 \Rightarrow \Delta pH = 7 \rightarrow 12 = +5$

سؤال (3 – 4): ماعدد غرامات CH_3COOH (M= 60 g/mol) الواجب اضافتها الى 250 mL من الماءالمقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 ، علماً ان pK_a للحامض = 4.74 ؟

الحل /

$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-2.7} \Rightarrow [H^+] = 1.9 \times 10^{-3}$

$pK_a = 4.74 \Rightarrow K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.9\times10^{-3})^2}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COOH] = 0.2$

$M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow 0.2 = \frac{m}{60 \times \frac{250}{1000}} \Rightarrow m = 3\ g$

سؤال (3 – 25): كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم (M = 56 g/mol) اللازم اضافتها الى 200 mL من الماء لتصبح قيمة PH المحلول الناتج تساوي 11 ؟

الحل /

$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-11} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}$

$M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow 10^{-3} = \frac{m}{56 \times \frac{200}{1000}} \Rightarrow m = 0.0112\ g$

تمرين (3 – 8): اكمل الجدول الاتي ، هل وجدت علاقه واضحه بين pH و pOH لكل محلول ! ماهي ؟

الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI	0.15	6.67×10^{-14}	0.82	13.18
0.06 M RbOH	1.67×10^{-13}	0.06	12.78	1.22
0.02 M $Ba(OH)_2$	2.5×10^{-13}	0.04	12.60	1.40
0.0003 M $HClO_4$	0.0003	3.33×10^{-11}	3.53	10.47

سؤال (3 – 7): اكمل الفراغات في الجدول الاتي : (سوال شبه مكرر عن التمرين اعلاه !!!!!)

الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI	0.15	6.67×10^{-14}	0.82	13.18

0.15 M HF	9.77×10^{-3}	1.02×10^{-12}	2.01	11.99
0.06 M RbOH	1.67×10^{-13}	0.06	12.78	1.22
0.05 M $Ca(OH)_2$	1.00×10^{-13}	0.1	13.00	1.00
0.75 M NH_4OH	2.72×10^{-13}	3.67×10^{-3}	11.56	2.44

علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} و ثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4} .

تمرين (3 – 9) : احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي ل $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M هل المحلول حامضي أم قاعدي ولماذا ؟

الحل /

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{+} + 2OH^{-}$$

التراكيز الابتدائيه 0.015 0 0

التراكيز عند الاتزان 0 0.15 2×0.015 → $[OH^-] = 0.030$ M

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.03} \Rightarrow [H^+] = 3.3 \times 10^{-13}$$

طريق للحل :

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,(0.030) \Rightarrow pOH = -log\,(3 \times 10^{-2})$$

$$pOH = -(log\;3 + log10^{-2}) \Rightarrow pOH = -(0.48 + (-2)) \Rightarrow pOH = 1.52$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 1.52 \Rightarrow pH = 12.48$$

طريق آخر للحل :

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,(3.3 \times 10^{-13})$$

$$pH = -(log\;3.3 + log10^{-13}) \Rightarrow pH = -(0.52 + (-13))$$

$$pH = 12.84 \Rightarrow pOH = 14 - 12.48 \Rightarrow pOH = 1.52$$

سؤال (3 – 8) : اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	رقم المحلول
$[H^+] = 10^{-pH}$ $[H^+] = 10^{-3.84}$ $[H^+] = 1.45 \times 10^{-4}$	3.84	$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ $[OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{1.45\times10^{-4}}$ $[OH^-] = 6.89 \times 10^{-11}$	$pOH = 14 - pH$ $pOH = 14 - 3.84$ $pOH = 10.16$	1
2.45×10^{-13}	12.61	4.07×10^{-12}	1.39	2
7.94×10^{-12}	11.10	1.26×10^{-3}	2.90	3
2.95×10^{-5}	4.53	3.39×10^{-10}	9.47	4

سؤال (3 – 28) : احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف 1 mL من 13.6 M حامض الهيدروكلوريك الى لتر من الماء ؟

الحل /

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 13.6 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 1.36 \times 10^{-2}\,M = [H^+]$$

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,1.36 \times 10^{-2} \Rightarrow pH = 1.866$$

التمذوب Solvolysis :

هو عملية تفاعل الماده المذابه مع المذيب (المستعمل لاذابتها) واذا كان المذيب هو الماء فانها تدعى بالتحلل المائي (تفاعل الماده المذابه مع الماء) .

التحلل المائي : هو تفاعل أيون موجب (حامض قرين) أو أيون سالب (قاعدة قرينة) مع جزيئات الماء حيث يتكون نتيجة لذلك حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة ، مثال ذلك :

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

المحاليل المائيه للحوامض الضعيفه :

عندما يتأين الحامض الضعيف فأنه ينتج H^+ بالاضافه الى الجذر السالب (القاعده القرينه القويه) :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

ثم يتفاعل الجذر السالب مع الماء لتكوين جزيء الحامض الضعيف (مره اخرى) بالاضافه الى ايونات الهيدروكسيد :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

وباستمرار العمليه تتكون زيادة من ايونات الهيدروكسيد لذلك يصبح المحلول قاعدي .

المحاليل المائيه للقواعد الضعيفه :

عندما تتأين القاعده الضعيفه فأنه ينتج OH^- بالاضافه الى الجذر الموجب (الحامض القرين القوي) :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ثم يتفاعل الجذر الموجب مع الماء لتكوين جزيء القاعده الضعيفه (مره اخرى) بالاضافه الى ايونات الهيدروجين :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

وباستمرار العمليه تتكون زيادة من ايونات الهيدروجين لذلك يصبح المحلول حامضي .

(الشاخص في طلب العلم كالمجاهد في سبيل الله)

المحاليل المائيه للاملاح :

اولاً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض قوي (الاملاح المتعادله $pH = 7$) :

حيث تتكون هذه الاملاح من اتحاد الايون الموجب للقاعده مع الايون السالب للحامض و تكون المحاليل المائيه لها متعادله ؟ بسبب عدم مقدرة الايون الموجب للملح (حامض قرين ضعيف) ولا الايون السالب (قاعده ضعيفه) على التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء كما في ملح كلوريد الصوديوم :

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$$

عند ذوبانها في الماء تتفكك إلى ايونات موجبة تعود للقاعدة القوية وسالبة تعود للحامض القوي وكلا الايونين قرين ضعيف لا يتفاعل مع الماء لذا تبقى محاليلها متعادلة .

ثانياً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض ضعيف (الاملاح القاعديه $pH > 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات قاعديه بسبب قابلية الايون السالب للملح (قاعده قرينه قويه) على التفاعل مع H^{+} الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروكسيد ، فمثلاً عند ذوبان ملح خلات الصوديوم (ملح مشتق من NaOH و CH_3COOH) فانه يتفكك بشكل تام :

$$CH_3COONa \rightarrow Na^{+} + CH_3COO^{-}$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^{-} + H^{+}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$CH_3COOH$$

يزاح موضع الاتزان ⟹

يتفاعل الايون السالب (جذر الخلات) مع أيون H^{+} لتكوين حامض الخليك ونتيجةً لذلك يقل تركيز H^{+} وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز OH^{-} ويصبح المحلول قاعدي .

$$CH_3COO^{-} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^{-}$$

يمكن التعبير عن هذا التفاعل المتوازن بدلالة ثابت التحلل المائي K_h :

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^{-}]}{[CH_3COO^{-}]}$$

وبشكل عام

$$K_h = \frac{[HA][OH^{-}]}{[A^{-}]}$$

نضرب البسط والمقام بالمقدار $[H^{+}]$:

$$K_h = \frac{[HA][OH^{-}]}{[A]} \times \frac{[H^{+}]}{[H^{+}]}$$

نعيد ترتيب المعادلة

$$K_h = \frac{[HA]}{[A][H^{+}]} \times \frac{[H^{+}][OH^{-}]}{1}$$

$$K_h = \frac{1}{K_a} \times \frac{K_w}{1} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

⟸ نأخذ $-\log$ الطرفين

$$-\log K_h = -\log K_w - \log K_a \Rightarrow pK_h = pK_w - pK_a$$

K_h : ثابت التحلل المائي

K_w : ثابت الحاصل الايوني

K_a : ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق من الملح

يمكن ايجاد علاقه رياضيه لحساب تركيز ايون $[H^+]$ و pH هذا النوع من الاملاح في محاليلها المائيه وكمايلي :

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \Rightarrow \quad K_h = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]}$$

لأن كمية $[OH^-]$ مساويه الى $[HA]$ لانه في نفس الوقت الذي تنتج أيون OH^- من الماء يتكون HA بالمقابل

واذا عبرنا عن $[A^-]$ ⇦ C (تركيز الجذر السالب = تركيز الملح) تصبح المعادلة :

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C}$$

وبما ان ⇨ $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ⇨ $\frac{[OH^-]^2}{C} = \frac{K_w}{K_a}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{C\,.K_w}{K_a}} \quad \text{------ ①}$$

ومن علاقة ثابت الحاصل الايوني : $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ وبعد ترتيب المعادله نحصل على :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w\,.K_a}{C}} \quad \text{------ ②}$$

وبأخذ $-\log$ الطرفين نحصل على :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_a + \log C\,) \quad \text{------ ③}$$

ملاحظات :

1) يمكن استخدام العلاقات الاخيره لحساب $[H^+]$ و pH للمحاليل المائيه للاملاح المشتقه من قواعد قويه وحوامض ضعيفه وان استخدام اي منها يمكن ان يوصل الى الاخرى والى نفس النتيجة

2) ان معطيات السؤال هي التي توجه الطالب الى استخدام القانون المطلوب ، فمثلاً عندما يعطي في السؤال قيمة K_a نستخدم العلاقه ② ، اما اذا اعطي pK_a نستخدم العلاقة ③ ، وكذلك فأن المعلومات اللوغاريتميه المعطاة في السؤال هي التي توجهنا الى استخدام القانون المطلوب

3) يجب الانتباه الى ان pH لهذا النوع من محاليل الاملاح اكبر من 7 دائماً ، لانها محاليل قاعديه .

تمرين (3 – 10) : احسب تركيز أيون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح سيانيد البوتاسيوم KCN ، (K_a HCN = 4.9×10^{-10} ، تركيزه 0.1 mol/L) ، هل المحلول حامضي أم قاعدي ؟

الحل /

ملح سيانيد البوتاسيوم هو ملح مشتق من حامض ضعيف(الهيدروسيانيك) و قاعدة قوية(هيدروكسيد البوتاسيوم) في محلول المائي نستخدم العلاقة ②:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \, . \, K_a}{C}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{1\times10^{-14} \, . \, 4.9\times10^{-10}}{0.1}} \Rightarrow [H^+] = 7\times10^{-12}$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{7\times10^{-12}} \Rightarrow [OH^-] = 1.43\times10^{-3}$$

ثالثاً : الاملاح المشتقه من حامض قوي وقاعده ضعيفه (الاملاح الحامضيه $pH < 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات حامضيه بسبب قابلية الايون الموجب للملح (حامض قرين قوي) على التفاعل مع OH^- الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروجين ، فمثلاً عند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم (ملح مشتق من HCl و NH_3) فانه يتفكك بشكل تام :

$$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4{}^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$NH_3 + H_2O \quad \Longrightarrow \text{يزاح موضع الاتزان}$$

يتفاعل الايون الموجب (جذر الامونيوم) مع أيون OH^- لتكوين الامونيا ونتيجةً لذلك يقل تركيز OH^- وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز H^+ ويصبح المحلول حامضي .

$$NH_4{}^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

يمكن التعبير عن عن هذا التفاعل المتوازن بدلالة ثابت التحلل المائي K_h :

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4{}^+]}$$

وبنفس الاشتقاق السابق نحصل على المعادلات الاتيه:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \, . \, K_b}{C}} \quad \text{------ ④}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C \, . \, K_W}{K_b}} \quad \text{------ ⑤}$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_W - pK_b - log\, C) \quad \text{------ ⑥}$$

K_b : ثابت تفكك القاعده الضعيف التي اشتق من الملح .

ملاحظات :

1) يجب الانتباه الى ان pH لهذا النوع من محاليل الاملاح اكبر من 7 دائماً ، لانها محاليل قاعديه .

2) يجب معرفة طبيعة الحامض والقاعده التي اشتق منها الملح وبالتالي استخدام القوانين الملائمه له في حساب $[H^+]$ أو pH .

3) يمكن معرفة نوع الملح من خلال مايلي :

أ – عندما يعطينا في السؤال K_b (ثابت تفكك القاعده الضعيفه التي اشتق منها الملح) هذا يعني انه مشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفه .

ب – عندما يعطينا في السؤال K_a (ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق منه الملح) هذا يعني انه مشتق من حامض ضعيف وقاعده قويه .

ج – يجزأ الملح الى جزئين سالب وموجب ، ويضاف H الى الجزء السالب ، ويضاف OH الى الجزء الموجب فيتبين لنا نوع الحامض والقاعده اللذان اشتق منها الملح .

د – الاسئله المتعلقه بهذا الموضوع يمكن ان تحل بأكثر من طريقه بسبب تعدد القوانين المطروحه ، ولكن يجب الانتباه الى المعلومات اللوغارتميه أو الجذريه أو نوع الثابت المعطاة في السؤال والتي توجهك باستخدام طريق معين في الحل ومن الله التوفيق لنا ولكم .

تمرين (3 – 11) : احسب قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم (pK_b NH_3 = 4.74) بتركيز 0.5 M ، هل المحلول حامضي أم قاعدي ؟ الحل /

ملح نترات الامونيوم مشتق من قاعدة ضعيفة (الامونيا) وحامض قوي (حامض النتريك) لذلك :

$$pH = \frac{1}{2}\,(\,pK_w - pK_b - log\ C\,)$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(\,14 - 4.74 - log\ 0.5\,)$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(\,9.56\,) \quad \Rightarrow \quad pH = 4.78$$

$$pOH = 14 - pH$$

$$pOH = 14 - 4.78 \quad \Rightarrow \quad pOH = 9.22 \quad \Rightarrow$$ حامضي

سؤال (3 – 3) : في المحاليل المائيه للمواد الاتيه ، هل يكون المحلول حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ، ولماذا ؟

(أ) NH_4Cl (ب) Na_2SO_4 (ج) CH_3COOK (د) CaF_2 (ه) $MgSO_4$ (و) KCl .

الحل /

(أ) ملح حامضي لأنه مشتق من حامض قوي (HCl) وقاعدة ضعيفه (NH_3)

(ب) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (H_2SO_4) وقاعدة قويه (NaOH)

(ج) ملح قاعدي لأنه مشتق من حامض ضعيف (CH_3COOH) وقاعدة قويه (KOH)

(د) ملح قاعدي لأنه مشتق من حامض ضعيف (HF) وقاعدة قويه ($Ca(OH)_2$)

(ه) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (H_2SO_4) وقاعدة قويه ($Mg(OH)_2$)

(و) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (HCl) وقاعدة قويه (KOH)

سؤال (3 – 16) : احسب قيمة pH و $[OH^-]$ لمحاليل الاملاح التاليه :

(1) 0.1 M من سيانيد الصوديوم $NaCN$

(1) 0.25 M من نترات الامونيوم NH_4NO_3

(1) 0.5 M من نترات الصوديوم $NaNO_3$

علماً ان : $K_b\,(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a\,(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$

الحل /

(أ) نستعمل القانون الخاص بالملح القاعدي (المشتق من قاعده قويه وحامض ضعيف) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + log\ C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 + (-log\ 4.9 \times 10^{-10}) + log\ 0.1)$$

$$pH = 11.15 \Rightarrow pOH = 2.85 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2.85} \Rightarrow [OH^-] = 1.4 \times 10^{-3}\ M$$

(ب) نستعمل القانون الخاص بالملح الحامضي (المشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفة) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_b + log\ C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 + (-log\ 1.8 \times 10^{-5}) + log\ 0.25)$$

$$pH = 4.93 \Rightarrow pOH = 9.07 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-9.07} \Rightarrow [OH^-] = 8.5 \times 10^{-10}\ M$$

(ج) الملح متعادل لانه مشتق من حامض قوي وقاعده قويه لذلك فأن pH له تساوي 7.0

تأثير الايون المشترك :

جميع المحاليل التي تم دراستها سابقاً هي محاليل تحتوي على مذاب واحد ، وسوف ندرس لاحقا المحاليل التي تحتوي على مذابين وبشكل خاص المحاليل التي تحتوي اصلاً على الكتروليت ضعيف تم اضافة الكتروليت قوي اليه وكلاهما ينتجان أو يتفككان الى نفس الايون الذي يسمى بالأيون المشترك .

وعليه يعرف **الأيون المشترك** على انه :

((الايون الناتج من تفكك الالكتروليت الضعيف في المحلول المائي وهو نفس الايون الناتج من تفكك الالكتروليت القوي بعد اضافته اليه ، ويتسبب وجوده في تقليل تفكك ذلك الالكتروليت الضعيف بعد الاضافه)).

وهذه الظاهرة هي نتيجة مباشرة لقانون فعل الكتلة على الاتزان الايوني للمحلول الالكتروليتي وتدعى بتاثير الايون المشترك والتي هي حالة خاصة من قاعدة لو شاتليه.

فمثلاً عند اضافة خلات الصوديوم الى حامض الخليك :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(ايون مشترك)

سوف يزداد تركيز جذر الخلات (الايون المشترك بينهما) ، ويختل الاتزان في تفكك حامض الخليك وحسب قاعدة لوشاتليه يزاح الاتزان الى موضع آخر ويتجه التفاعل بالأتجاه الذي يقلل من تأثير تلك الزيادة (بالأتجاه الخلفي) وبالنتيجه يقل تفكك حامض الخليك .

والحال ينطبق ايظاً على اضافة كلوريد الامونيوم الى محلول الامونيا (هيدروكسيد الامونيوم) .

تمرين (3 – 12) : ماهو التأثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5 mol) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1 M على درجة تفكك القاعدا ؟ $K_b(NH_3) = 1.8\times10^{-5}$

الحل /

أ) قبل الاضافه :

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ M = n

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 1.3\times10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

درجة التأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ⇦ $= \frac{1.3\times10^{-3}}{0.1}$ ⇦ 1.3×10^{-2}

ب) بعد الاضافه :

$$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4{}^+$$

	NH_4Cl	Cl^-	NH_4^+
التراكيز الابتدائية	0.5	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.0	0.5	0.5

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.5	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	0.5+X	X

بما ان $K_a \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب (مرتين) : تهمل ايضاً

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(0.5+X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6\times10^{-6}\ M = [OH^-]$$

تهمل

درجة التأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ⇦ $= \frac{3.6\times10^{-6}}{0.1}$ ⇦ 3.6×10^{-5}

من ملاحظة درجة التفكك قبل وبعد اضافة الملح نلاحظ انها قلت بمقدار $(\frac{1.3\times10^{-2}}{3.6\times10^{-5}})$ ⇦ 361 مره وهذه نتيجة طبيعيه بسبب وجود الايون المشترك الذي يتسبب وجوده في تقليل تفكك الالكتروليت الضعيف .

المحاليل المنظمه (محاليل البفر) :

هي تلك المحاليل المائية التي لها القابليه على المحافظة على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميات قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية اليه ، وعادة تتكون من مزيج من مكونين اثنين احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة .

وتحضر هذه المحاليل بمزج الكتروليت ضعيف مع احد الاملاح المشتقة منه ، مثل مزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم ، ومزيج الامونيا وكلوريد الامونيوم .

سؤال : كيف يمكن لمزيج بفري متكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم المحافظه على أُسه الهيدروجيني عند اضافة كميه قليله من: أ) HCl ب) NaOH ؟

جواب : يمكن التعبير عن ذلك المزيج البفري حسب المعادلات :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(ايون مشترك)

أ) عند اضافة كميه قليله من حامض HCl الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك HCl مكوناً حامض الخليك :

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

الذي هو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في حامضية المحلول) .

ب) عند اضافة كميه قليله من حامض $NaOH$ الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

فأن أيون الهيدروكسيد (قاعده قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك CH_3COOH مكوناً جزيئة ماء :

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

وفي نفس الوقت فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون Na^+ الناتج من تفكك $NaOH$ مكوناً ملح خلات الصوديوم :

$$CH_3COO^- + Na \rightleftharpoons CH_3COONa$$

الذي يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى ارتفاع صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في قاعدية المحلول) ، لانه يكون ايون مشترك يعمل على توجيه تفكك حامض الخليك بالاتجاه الخلفي وبالتالي يقلل من تركيز ايونات H^+ .

اشتقاق العلاقات الخاصه بحساب pH محاليل البفر :

يمكن التعبير عن تفكك حامض الخليك بدلالة ثابت التفكك كمايلي :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

بما ان $\Rightarrow [CH_3COO^-] = [CH_3COONa] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$

وبشكل عام :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} \quad \text{------ ①}$$

وبأخذ $-\log$ الطرفين :

$$pH = pK_a - \log\frac{[acid]}{[salt]}$$

$$\text{or} \Rightarrow \quad pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{------ ②}$$

وبنفس الطريقه يمكن اشتقاق العلاقة الخاصة بحساب pOH لمزيج بفري يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \quad ------ ③$$

القوانين المستخدمه في ايجاد pH ، pOH بعد اضافة الحامض القوي أو القاعده القويه :

اولاً : محلول بفر يتكون من حامض ضعيف و أحد املاحه :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]} \quad ------ ①$$

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]} \quad ------ ②$$

ثانياً : محلول بفر يتكون من قاعده ضعيفه و أحد املاحها :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]} \quad ------ ③$$

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]} \quad ------ ④$$

ملاحظات :

(1) يمثل $[H^+]$ تركيز ايونات الهيدروجين القادمه (الناتجه) من الحامض القوي المضاف الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان :

M_1 : تركيز ايونات $[H^+]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للحامض القوي المضاف .

V_1 : حجم الحامض القوي المضاف (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالمللتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[H^+]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم الالكتروليت القوي المضاف لصغره بالمقارنه) .

(2) يمثل $[OH^-]$ تركيز ايونات الهيدروكسيد القادمه (الناتجه) من القاعده القويه المضافه الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان :

M_1 : تركيز ايونات $[OH^-]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للقاعده القويه المضافه .

V_1 : حجم القاعده القويه المضافه (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالمللتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[OH^-]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم القاعده القويه المضافه لصغره بالمقارنه) .

(3) قد يعطي في السؤال كمية الالكتروليت القوي المضاف (بالمول) بدل (حجم الاضافه بالمل وتركيزه) ، وفي هذه الحاله تستخدم مباشرةً بدل $[H^+]$ أو $[OH^-]$ في المعادلات اعلاه ، بشرط ان يكون حجم المحلول لتر واحد ، وإلاّ .... فأنه تقسم عدد المولات تلك على الحجم .

(4) يجب الانتباه الى طبيعة الالكتروليت القوي المضاف فيما إذا كان احادي أو ثنائي أو ثلاثي التأين .

(5) يجب الانتباه اولاً الى نوع المحلول في السؤال حيث ان نوع المحلول هو الذي يدلنا على استخدام القانون المناسب له أو طريقة الحل (6) إعلم عزيزي الطالب ان هناك جانب معلوم من السؤال وجانب مجهول منه ، وان نقطة الوصل بينهما هو ثابت التفكك K_a ، K_b

لذلك يجب الاستفاده من معلومات السؤال لايجاد ذلك الثابت (اذا لم يتوفر في السؤال) ، والذي هو لايتغير مهما تغيرت التراكيز حيث ان لكل الكتروليت ضعيف ثابت تفكك خاص به .

تمرين (3 – 13) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mol/L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mol/L ، وقارن النتيجة مع قيمة pH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 mol/L . علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.3}{0.15}$$

$$pOH = 5.04$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 5.04 \quad ⇨ \quad pH = 8.96$$

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.15	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.15 – X	X	X

$$pK_b = 4.74 \quad ⇨ \quad -\log K_b = 4.74 \quad ⇨ \quad K_b = 10^{-4.74} \quad ⇨ \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

نلاحظ ان $K_b \le 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad ⇨ \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0.15 - X)} \quad ⇨ \quad X = 1.6 \times 10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log (1.6 \times 10^{-3}) \quad ⇨ \quad = -(\log 1.6 + \log 10^{-3}) \quad ⇨ \quad = -(0.22 + (-3))$$

$$pOH = 2.78$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 2.78 \quad ⇨ \quad pH = 11.22$$

نلاحظ ان pH للمحلول بوجود الملح اقل من قيمتها بعدم وجوده ، بمعنى آخر قلت القاعديه بوجود ملح كلوريد الامونيوم هذا يعني ان وجود الملح أدى الى تقليل تفكك الامونيا .

تمرين (3 – 14) : ماتركيز حامض الخليك في محلول يحوي إضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L ، اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟

الحل /

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow 4.31 = -\log 1.8\times10^{-5} + \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$\Rightarrow 4.31 = 4.74 + \log\frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow 4.31 - 4.74 = \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$\Rightarrow -0.43 = \log\frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow \frac{0.3}{[acid]} = 10^{-0.43} \Rightarrow \frac{0.3}{[acid]} = 10^{0.57}\times10^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{0.3}{[acid]} = 3.7\times10^{-1} \Rightarrow \frac{0.3}{[acid]} = 0.37 \Rightarrow [acid] = 0.81\,M$$

تمرين (3 – 15) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH : (أ) لتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M . (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M ، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH ، وناقش النتيجة . علما ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

(أ)

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.1}{0.1}$$

$$pOH = 4.74 + 0 \Rightarrow pOH = 4.74$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.74 \Rightarrow \boxed{pH = 9.26}$$

(ب)

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 0.01\,M \Rightarrow [H_2SO_4]$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^=$$

$$0.01 \qquad 2\times0.01 \qquad 0.01 \qquad \Rightarrow [H^+] = 0.02\,M$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$

$$pOH = 4.47 + \log\frac{0.1+0.02}{0.1-0.02}$$

$$pOH = 4.84$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.84 \Rightarrow \boxed{pH = 9.16}$$

نلاحظ ان قيمة pH قدتغيرت بمقدار طفيف بعد اضافة الحامض القوي بسبب خاصية محلول البفر في المحافظه على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميه قليله من الكتروليت قوي اليه .

سؤال (3 – 12) : احسب كتلة ملح خلات الصوديوم (M = 82 g/mol) اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 . (افترض ان اضافة الملح لا تغير الحجم) ، $K_a\,(NH_3) = 1.8\times10^{-5}$ ؟

الحل /

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,1.8\times10^{-5} \quad ⇨ \quad pK_a = 4.74$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ⇨ \quad 4.74 = 4.74 + \log\frac{[salt]}{0.125} \quad ⇨ \quad 0 = \log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$\frac{[salt]}{0.125} = 10^0 \quad ⇨ \quad \frac{[salt]}{0.125} = 1 \quad ⇨ \quad [salt] = 0.125\,M$$

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad 0.125 = \frac{m}{82\times1} \quad ⇨ \quad m = 10.25\,g$$

سؤال (3 – 13) : (أ) ماقيمة الأس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) K_a (HNO_2) = 4.5×10^{-4} بتركيز 0.12 M ونترت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15 M ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم (M =40 g/mol) الى لتر واحد من محلول البفر ؟

الحل / (أ) قبل الاضافة :

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,4.5\times10^{-4} \quad ⇨ \quad pK_a = 3.35$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ⇨ \quad pH = 3.35 + \log\frac{0.15}{0.12} \quad ⇨ \quad pH = 3.45$$

(ب) بعد الاضافة :

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad M = \frac{1}{40\times1} \quad ⇨ \quad M = 0.025\ mol/L$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]} \quad ⇨ \quad pH = 3.35 + \log\frac{0.15+0.025}{0.12-0.025} \quad ⇨ \quad pH = 3.61$$

سؤال (3 – 14) : اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو pH = 9.0 من مزج NH_3 مع NH_4Cl كم يجب ان تكون النسبه بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ، علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

$$pH = 9.0 \quad ⇨ \quad pOH = 14 - pH \quad ⇨ \quad pOH = 14 - 9 \quad ⇨ \quad pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \quad ⇨ \quad 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \quad ⇨ \quad 0.26 = \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{0.26} \quad ⇨ \quad \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1.82$$

سؤال (3 – 18) : احسب كتلة كلوريد الامونيوم (M= 53.5 g/mol) الواجب اضافتها الى 500 mL من محلول 0.15 M امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا = 1.8×10^{-5} ؟

الحل /

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,1.8\times10^{-5} \quad ⇨ \quad pK_a = 4.74$$

$$pH = 9.0 \quad ⇨ \quad pOH = 14 - pH \quad ⇨ \quad pOH = 14 - 9 \quad ⇨ \quad pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4Cl]}{[base]} \quad ⇨ \quad 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15} \quad ⇨ \quad 0.26 = \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$\frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 10^{0.26} \quad ⇨ \quad \frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 1.82 \quad ⇨ \quad [NH_4Cl] = 0.27\,M$$

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad 0.27 = \frac{m}{53.5\times\frac{500}{1000}} \quad ⇨ \quad m = 7.22\,g$$

كيفية ايجاد pH محلول لمزيج من مادتين :

عند مزج محلولي مادتين مع بعضهما فأن المحلول الناتج من عملية المزج سوف يختلف في قيمة ال pH عما كانت في كليهما منفردين ، وان عملية المزج قد تؤدي الى : امّا تفاعل كيميائي (تعادل أو استبدال) ينتج عنها مادة جديدة (ماء + ملح) ، أو مجرد اضافة تراكيز الى بعضهما وهذا يعتمد على نوع وطبيعة المادتين الممزوجتين ، وفي جميع الحالات يجب ايجاد التراكيز الجديده بعد المزج بأستعمال قانون التخفيف ومن ثم نجد تركيز الهيدروجين أو الهيدروكسيد وبعدها قيمة ال pH كمايلي :

اولاً : حامض + حامض :

① **حامض قوي + حامض قوي :** نجد تركيز ايونات الهيدروجين الكليه بشكل مباشر من حاصل جمع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من الحامض الاول مع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من الحامض الثاني أي ان :

$$[H^+]_T = [H^+]_1 + [H^+]_2$$

مثال : جد pH محلول يتكون من مزج 250 mL من HCl بتركيز 0.1 M مع 250 mL من H_2SO_4 بتركيز 0.2 M ؟

الحل /

نجد التراكيز الجديدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M \Rightarrow [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 2(0.2) \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.2\ M \Rightarrow [H_2SO_4]$$

$$[H^+]_T = [H^+]_1 + [H^+]_2 \Rightarrow [H^+]_T = 0.05 + 0.1 \Rightarrow [H^+]_T = 0.25\ M$$

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,0.25 \Rightarrow pH = 0.6$$

② **حامض قوي + حامض ضعيف :** يمكن ايجاد تركيز أيونات الهيدروجين بعد المزج باستعمال نفس قوانين الحامض الضعيف آنفة الذكر ، مع الأخذ بنظر الاعتبار ان تركيز ايون الهيدروجين الابتدائي للحامض الضعيف لايساوي صفر بل يساوي تركيز الحامض القوي نفسه ، ويهمل تركيز ايون الهيدروجين الناتج من تفكك الحامض الضعيف دائماً .

مثال : جد pH محلول يتكون من مزج 250 mL من HCl بتركيز 1 M مع 250 mL من CH_3COOH بتركيز 0.2 M ، اذاعلمت ان $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل / نجد التراكيز الجديدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 1 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.5\ M \Rightarrow [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.1\ M \Rightarrow [CH_3COOH]$$

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$ $H^+_{(aq)}$	+ $CH_3COO^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.5	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	0.5+X	X

نلاحظ ان $K_a \le 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5+X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

تهمل ايضاً   تهمل

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,3.6 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 5.4$$

ثانياً : قاعدة + قاعدة :

① **قاعده قويه + قاعده قويه** : نجد تركيز ايونات الهيدروكسيد الكليه بشكل مباشر من حاصل جمع تركيز ايونات الهيدروكسيد القادمه من القاعده الاولى مع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من القاعده الثانية أي ان :

$$[OH^-]_T = [OH^-]_1 + [OH^-]_2$$

② **قاعده قويه + قاعده ضعيفه** : يمكن ايجاد تركيز أيونات الهيدروكسيد بعد المزج باستعمال نفس قوانين القاعده الضعيفة آنفة الذكر ، مع الأخذ بنظر الاعتبار ان تركيز ايون الهيدروكسيد الابتدائي للقاعده الضعيفه لايساوي صفر بل يساوي تركيز القاعده القوية نفسها .

مثال : احسب درجة تأين الامونيا في محلول يتكون من مزيج من 0.1 M امونيا و 0.05 M من هيدروكسيد البوتاسيوم ، اذا علمت ان $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل / لاحظ هنا لم ترد في السؤال حجوم المحاليل الممزوجه لذلك سوف نستعمل التراكيز كما هي بدون استخدام قانون التخفيف :

قاعده قويه تامة التأين ⇦ $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

0.05   0.05   0.05

	$NH_{3\,(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$	⇌ $NH_4{}^+{}_{(aq)}$	+ $OH^-{}_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.05
التراكيز عند الاتزان	0.1 − X	X	X+0.05

نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X+0.05)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6 \times 10^{-5}\ M = [OH^-]$$

تهمل ايضاً   تهمل

درجة التأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ⇦ = $\frac{3.6\times10^{-5}}{0.1}$ ⇦ 3.6×10^{-4}

ثالثاً : حامض + قاعدة :

① **حامض قوي + قاعده قويه** : يحدث تفاعل تعادل بينهما فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو ماء + ملح متعادل وقيمة ال pH تساوي 7 ، أما اذا كانت تراكيزهما غير متساويه فأن مايفيض من التركيز من الحامض أو القاعدة سيكون هو السائد .

(لن تحرز العلم إلا من يطيل درسه)

مثال : اضيف 0.2 mol من HCl الى لتر من محلول 0.5 M NaOH ، بين فيما اذا كان المحلول الناتج حامضي أم قاعدي ، على افتراض ان الاضافة لاتغير حجم المحلول ؟

الحل / بما ان الاضافة لاتغير حجم المحلول فلانستخدم قانون التخفيف ، ونستعمل التراكيز كماهي :

$$M = \frac{n}{V_L} \Rightarrow [HCl] = \frac{0.2}{1} \Rightarrow 0.2\ M$$

بما ان تركيز الحامض اقل من تركيز القاعدة فسوف يستهلك كلياً لتكوين (ملح + ماء) والباقي من القاعده سيكون هو السائد لذلك فأن صفة المحلول بعد المزج ستكون قاعديه .

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

0.2   0.5   0.2   ⇨ 0.3 M = NaOH

② **حامض قوي + قاعده ضعيفه** : يحدث تفاعل تعادل بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ماء + ملح حامضي) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالملح الحامضي آنف الذكر ، أما اذا كان تركيز القاعدة الضعيفة اكبر فأن المحلول الناتج سيكون مزيج لقاعدة ضعيفه وملحها ، ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بمحلول البفر آنف الذكر .

③ **قاعده قويه + حامض ضعيف** : يحدث تفاعل تعادل بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ماء + ملح قاعدي) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالملح القاعدي آنف الذكر ، أما اذا كان تركيز الحامض الضعيف اكبر فأن المحلول الناتج سيكون مزيج لحامض ضعيف وملحه ، ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بمحلول البفر آنف الذكر .

سؤال (3 – 6) : ماقيمة pH لكل من المحاليل المحضره بأضافة 10 mL من HCl تركيزه 0.1 M الى :

1 . 10 mL من NaOH تركيزه 0.1 M ؟
2 . 15 mL من NaOH تركيزه 0.1 M ؟
3 . 10 mL من NH_3 تركيزه 0.1 M ؟
4 . 15 mL من NH_3 تركيزه 0.1 M ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا = 1.8×10^{-5}

الحل /

(1) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M = [HCl]$$
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M = [NaOH]$$
$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

بما ان تركيز الحامض المضاف مساوي الى تركيز القاعدة فأن الناتج هو ملح متعادل ⇦ pH = 7

(2) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 25 \Rightarrow M_2 = 0.04\ M = [HCl]$$
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 15 = M_2 \times 25 \Rightarrow M_2 = 0.06\ M = [NaOH]$$

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً مع مايكافئه من القاعدة لتكوين ملح متعادل والمتبقي من القاعدة (0.2 M) يمثل $[OH^-]$ السائد في المحلول :

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,0.2 \Rightarrow pOH = 1.7 \Rightarrow pH = 12.3$$

(3) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M = [NH_3]$$

$$\underset{0.05}{HCl} + \underset{0.05}{NH_3} \rightarrow \underset{0.05}{NH_4Cl}$$

بما ان تركيز الحامض المضاف مساوي الى تركيز القاعدة فأن الناتج سيكون ملح حامضي NH_4Cl (مشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفه) ، ويمكن ايجاد قيمة pH بأستخدام القانون الخاص بهذا النوع من الاملاح :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C\,.\,K_w}{K_b}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{0.05 \times 1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \Rightarrow [H^+] = 0.519 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 5.28$$

(4) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 25 \Rightarrow M_2 = 0.04\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 15 = M_2 \times 25 \Rightarrow M_2 = 0.06\ M = [NH_3]$$

$$\underset{0.04}{HCl} + \underset{0.06}{NH_3} \rightarrow \underset{0.04}{NH_4Cl}$$

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً لتكوين الملح الحامضي NH_4Cl ، والمتبقي من القاعدة الضعيفة 0.2 M سيبقى في المحلول مما ينتج عن ذلك تكون محلول لمزيج من قاعدة ضعيفه واحد املاحها (محلول بفر) ، ويمكن ايجاد pH هذا النوع من المحاليل باستخدام القانون الخاص بها :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow pOH = 4.47 + \log\frac{0.04}{0.2} \Rightarrow pOH = 5.04 \Rightarrow pH = 8.96$$

سؤال (3 – 22) : كم ستكون قيمة pH المحلول الناتج من مزج 20 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M حامض الخليك CH_3COOH ؟ علماً أن : $(K_a\,(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5})$

الحل /

نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 50 = M_2 \times 70 \Rightarrow M_2 = 0.071\ M = [CH_3COOH]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 20 = M_2 \times 70 \Rightarrow M_2 = 0.057\ M = [NaOH]$$

$$\underset{0.071}{CH_3COOH} + \underset{0.057}{NaOH} \rightarrow \underset{0.057}{CH_3COOCl} + H_2O$$

0.071 – 0.057 = 0.014 M CH_3COOH

المحلول الناتج هو مزيج بفر يتكون من حامض ضعيف وملحه ، يمكن ايجاد ال pH له بأستخدام القانون الخاص به :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow pH = 4.74 + \log\frac{0.057}{0.014} \Rightarrow pH = 5.34$$

سؤال (3 – 23) : عند اضافة 25 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M محلول حامض الخليك CH_3COOH ، ماذاستكون قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول الناتج ؟

علماً أن : $K_a\ (CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5})$

الحل /

نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 50 = M_2 \times 75 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [CH_3COOH]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 25 = M_2 \times 75 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [NaOH]$$

$$\underset{0.066}{CH_3COOH} + \underset{0.066}{NaOH} \rightarrow \underset{0.066}{CH_3COOCl} + H_2O$$

المحلول الناتج هو ملح قاعدي ، يمكن ايجاد ال pH له بأستخدام القانون الخاص به :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_a + log\ C\,) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}\,(14 + (-log\ 1.8 \times 10^{-5}) + log\ 0.066\,)$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(14 + 4.74 + (-1.18)\,) \Rightarrow pH = 8.78$$

سؤال (3 – 24) : احسب قيمة ال pH لمحلول ناتج من مزج 26 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M حامض الهيدروكلوريك HCl ؟

الحل /

(2) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 50 = M_2 \times 76 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 26 = M_2 \times 76 \Rightarrow M_2 = 0.068\ M = [NaOH]$$

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً مع مايكافئه من القاعدة لتكوين ملح متعادل والمتبقي من القاعدة (0.002 M) يمثل $[OH^-]$ السائد في المحلول :

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\ 0.002 \Rightarrow pOH = 2.66 \Rightarrow pH = 11.34$$

رابعاً : ملح + حامض أو قاعدة :

① ملح حامضي + قاعده قويه : يحدث تفاعل استبدال بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ملح متعادل + قاعدة ضعيفه) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالقاعده الضعيفه آنفة الذكر .

② ملح قاعدي + حامض قوي : يحدث تفاعل استبدال بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ملح متعادل + حامض ضعيف) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالحامض الضعيف آنف الذكر .

ملاحظه: ☑ تكون تفاعلات الاملاح مع الالكتروليتات القويه تفاعلات تامه (غير انعكاسيه) .

☑ الالكتروليت القوي دائماً يحرر الالكتروليت الضعيف من ملحه .

مثال : محلول حجمه لتر يحتوي على 0.1 mol من ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl، أُسه الهيدروجيني pH = 5 احسب :

(1) قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 0.1 mol من KOH الى المحلول ، $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ، log 1.8 = 0.26

(2) ماعدد مولات NaOH الواجب اضافتها الى محلول الملح NH_4Cl للحصول على محلول بفر pH له 9 = ؟

الحل /

(1)

$$NH_4Cl \; + \; KOH \; \rightarrow \; NH_4OH \; + \; KCl$$

0.1	0.1	0.1	0.1

بما ان عدد مولات الملح NH_4Cl تكافئ تماماً عدد مولات القاعده KOH ، فسوف يستهلكان كلياً لتكوين محلول الامونيا NH_4OH والملح المتعادل KCl :

$$NH_4OH_{\,(aq)} \; \rightleftharpoons \; NH_4{}^{+}_{(aq)} \; + \; OH^{-}_{(aq)}$$

	NH_4OH	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \;\Rightarrow\; 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{(0.1 - X)} \;\Rightarrow\; X = 1.34 \times 10^{-3}\ M \;=\; [OH^-]$$

تهمل

$$pOH = -log\,[OH^-] \;\Rightarrow\; pOH = -log\, 1.34 \times 10^{-3} \;\Rightarrow\; pOH = 2.87 \;\Rightarrow\; pH = 11.12$$

(2) نفترض ان تركيز القاعدة المجهول هو X

$$NH_4Cl \; + \; NaOH \; \rightarrow \; NH_4OH \; + \; NaCl$$

	NH_4Cl	$NaOH$	NH_4OH	$NaCl$
التراكيز الابتدائية	0.1	X	0.0	0.0
التراكيز النهائية	0.1 – X	0.0	X	X

$$pH = 9 \;\Rightarrow\; pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \;\Rightarrow\; 5 = 4.74 + \log\frac{(0.1-X)}{X} \;\Rightarrow\; 0.26 = \log\frac{(0.1-X)}{X}$$

$$\because\; 0.26 = log 1.8 \;\Rightarrow\; 1.8 = \frac{(0.1-X)}{X} \;\Rightarrow\; X = 0.035\ mol/L \;\Rightarrow\; [NaOH]$$

(كل الظلام الذي في الدنيا لايستطيع ان يخفي ضوء شمعة)

الذوبانيه وثابت حاصل الذوبان :

تعرف عملية الذوبان على انها : عملية انتشار أو توزيع أو تداخل جزيئات المذاب بين جزيئات المذيب (الماء) وتزداد بزيادة درجة الحراره .

أما الذوبانيه (قابلية الذوبان) فهي عدد غرامات المذاب التي يمكن أن تذوب في 100 غم من المذيب للوصول الى حالة الاشباع وهي تعتمد على الفرق بين :

1) مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة .

2) ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها .

هناك مواد شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب(غير الذائب أو غير المتفكك) وبين الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة :

$$AB + H_2O \rightleftharpoons A^+ + B^+ \quad \Rightarrow \quad K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

وبأهمال $[AB]$ لأن كميته ثابتة تقريباً (لأن جزء ضئيل جداً من يتفكك) ، وكذلك اهمال $[H_2O]$ لأن تركيزه يبقى ثابتاً (كما مر بنا سابقا) :

$$K_{eq} = [A^+][B^-] \qquad \text{or :} \qquad K_{sp} = [A^+][B^-]$$

ثابت حاصل الذوبان K_{sp} :

((حاصل ضرب التراكيز المولاريه للأيونات المكونه للمركب عند حالة الاتزان كلٌ مرفوع الى أُس يمثل عدد مولات تلك الايونات في معادلة التفكك الموزونه)) . وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتعتبر مقياس لمقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان ، كما يمكن ان يعتبر مقياس لعملية الترسيب :

1) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $> K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الترسيب .

2) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $< K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الذوبان .

3) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $= K_{sp}$ ⇦ المحلول مشبع (حالة اتزان) .

الذوبانيه المولاريه Solubility (S) :

هي عدد مولات الملح الشحيح الذوبان التي يمكن أن تذوب (أو الذائبة) في لتر واحد من المحلول المائي المشبع للملح .

وتمثل ايظاً التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح في المحلول عند حالة الاتزان ، (مع الانتباه) الى انه ليس بالضروره ان يكون تركيز الايون مساوي الى الذوبانيه المولارية حيث ان :

[تركيز الايون] = الذوبانية المولارية × عددمولات ذلك الايون في المعادلة الموزونه

يمكن التعبير عن ثابت حاصل الاذابه K_{sp} حسب نوع الملح وكمايلي :

1) ملح احادي – احادي التكافؤ ⇦ AgCl ⇦ $K_{sp} = S \times S \Rightarrow K_{sp} = S^2$

ملح ثنائي – ثنائي التكافؤ ⇦ $BaSO_4$

2) ملح احادي – ثنائي التكافؤ ⇦ $Zn(OH)_2$ ⇦ $K_{sp} = (2S)^2 \times S \Rightarrow K_{sp} = 4S^3$

ملح ثنائي – احادي التكافؤ ⇦ Ag_2S

3) ملح ثنائي – ثلاثي التكافؤ ⇦ $Ca_3(PO_4)_2$ ⇦ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 \Rightarrow K_{sp} = 108\, S^5$

ملاحظات :

(1) تطبق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح (الشحيح الذوبان) لوحده في حالة اتزان مع المحلول المشبع .

(2) يجب ان تميز بين الذوبانيه المولارية S وتركيز الايون المتفكك من الملح حيث ان :

(تركيز الايون الناتج من تفكك الملح = الذوبانيه المولاريه للملح × عددمولات ذلك الايون حسب معادلة التفكك الموزونه) .

(3) ترتبط الذوبانية بدلالة (g/L) مع الذوبانية المولارية بالعلاقة :

(الذوبانيه بدلالة (g/L) =الذوبانيه المولاريه × الكتلة المولية للملح)

تمرين (3 – 16) : اذا علمت ان لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) ، يحوي 0.0215 g من الملح ، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V_L} \Rightarrow M = \frac{\frac{m}{M}}{V_L} \Rightarrow M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow M = \frac{0.0215}{332 \times 1} \Rightarrow 6.47 \times 10^{-5}\ M$$

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

$$2S \qquad S$$

$$2(6.47 \times 10^{-5}) \qquad 6.47 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] \Rightarrow K_{sp} = (2(6.47 \times 10^{-5}))^2(6.47 \times 10^{-5}) \Rightarrow K_{sp} = 1.1 \times 10^{-11}$$

تمرين (3 – 17) : احسب الذوبانيه المولاريه ، والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كلوريد الفضة AgCl (M = 143.5 g/mol) في محلوله عند حالة الاتزان ، اذا علمت ان : K_{sp} (AgCl) = 1.8×10^{-10} ؟

الحل /

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$S \qquad S$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow 1.8 \times 10^{-10} = (S)(S) \Rightarrow S = 1.34 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الذوبانيه بدلالة (g/L) = الذوبانيه المولاريه × الكتلة المولية للملح

الذوبانيه بدلالة (g/L) = $1.34 \times 10^{-5}\ \frac{\cancel{mol}}{L} \times 143.5\ \frac{g}{\cancel{mol}}$

الذوبانيه بدلالة (g/L) = $1.93 \times 10^{-3}\ g/L$

تمرين (3 – 18) : ماهي أقل دالة حامضيه pH لمحلول يحوي أيون الحديد (III) بتركيز $2 \times 10^{-10}\ M$ ، التي اذا تم الوصول اليها أو تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول ، علماً أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38} ؟

الحل /

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3OH^-$$

$$K_{sp} = [Fe^{+3}][OH^-]^3 \Rightarrow 5\times10^{-38} = (2\times10^{-10})[OH^-]^3 \Rightarrow [OH^-] = 6.3\times10^{-10}\ mol/L$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{6.3\times10^{-10}} \Rightarrow [H^+] = 1.6\times10^{-5}$$

$$pH = -log[H^+] \Rightarrow pH = -log(1.6\times10^{-5}) \Rightarrow pH = 4.8$$

سؤال (3 – 5) : اختر الجواب الصحيح :

1 – ان عدد مليغرامات يودات الباريوم (K_{sp} = 1.57×10⁻⁹ , M =487 g/mol) التي يمكن ان تذوب في 150 mL من الماء النقي هي : (أ) 34.4 mg (ب) 44.4 mg (ج) 53.4 mg ؟

2 – التراكيز المولاريه لأيونات Na^+ و $SO_4^=$ في محلول مائي من كبريتات الصوديوم تركيزه يساوي 0.4 M هي :

(أ) $[Na^+] = 0.4\ M, [SO_4^=] = 0.4$ M (ب) $[Na^+] = 0.2\ M, [SO_4^=] = 0.4$ M

(ج) $[Na^+] = 0.8\ M, [SO_4^=] = 0.4$ M

3 – قيم pH و pOH لمحلول 0.05 M من هيدروكسيد الصوديوم هي :

(أ) pH = 1.3 , pOH = 12.7 (ب) pH = 7 , pOH = 7 (ج) pH = 12.7 , pOH = 1.3

4 – ان قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم المائيه بتركيز 0.5 M تساوي :

(أ) 7.00 (ب) 9.22 (ج) 4.78

الحل / مفصلاً :

(1)
$$BaI_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2I^-$$
S 2S

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.57\times10^{-9} = 4S^3 \Rightarrow S = 7.32\times10^{-4}\ mol/L$$

الكتله الموليه للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

$$\text{(g/L) الذوبانيه بدلالة} = 7.32\times10^{-4}\ \frac{mol}{L} \times 487\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 0.356\ \frac{g}{L}$$

$$0.356\ \frac{g}{L}\times150\ mL\times\frac{1\ L}{1000\ mL} \Rightarrow 0.0534\ g \xrightarrow{\div1000} 53.4\ mg$$

(2)
$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$$
0.4 2(0.4) 0.4

(3)
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
0.05 0.05 0.05

$$pOH = -log[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\ 0.05 \Rightarrow pOH = 1.3 \Rightarrow pH = 12.7$$

(4)
$$NH_4NO_2 \rightarrow NH_4^+ + NO_2^-$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_b - log\ C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 - 4.74 - log\ 0.5) \Rightarrow pH = 4.78 \Rightarrow \text{pOH} = 9.22$$

سؤال (3 – 9) : اكمل الفراغات في الجدول الآتي :

الملح	الذوبانيه	K_{sp}	pK_{sp}
Ag_2S	.... mol/L	6.0×10^{-50}	....
MgC_2O_4	.... g/L	....	4.06
Sb_2S_3	1.35×10^{-19} mol/L	....	....
$ZnSO_4$	0.02 g/L	....	....

الحل /

(1) $Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^{+} + S^{-2}$

$2S \quad S$

$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 6.0 \times 10^{-50} = 4S^3 \Rightarrow S = 2.47 \times 10^{-17}\ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\,6.0 \times 10^{-50} \Rightarrow 49.22$

(2) $MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^{+2} + C_2O_4{}^{-2}$

$S \quad S$

$pK_{sp} = 4.06 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-4.06} \Rightarrow K_{sp} = 8.7 \times 10^{-5}$

$K_{sp} = (S)(S) \Rightarrow 8.7 \times 10^{-5} = S^2 \Rightarrow S = 9.33 \times 10^{-3}\ mol/L$

الكتله الموليه للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) = $9.33 \times 10^{-3}\ \frac{mol}{L} \times [24+(2\times12)+(4\times16)]\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.04\ g/L$

(3) $Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2Sb^{+3} + 3S^{-2}$

$2S \quad 3S$

$K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 \Rightarrow K_{sp} = 108\,S^5 \Rightarrow K_{sp} = 108 \times (1.35 \times 10^{-19})^5$

$K_{sp} = 4.8 \times 10^{-93}\ mol/L \Rightarrow pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\,4.8 \times 10^{-93} \Rightarrow 92.3$

(4) الكتله الموليه للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه المولاريه = $\frac{\text{الذوبانيه بدلالة (g/L)}}{\text{الكتله الموليه للملح}}$ ⇨ الذوبانيه المولاريه = $\frac{0.02\ \frac{g}{L}}{[65+32+(4\times16)]\frac{g}{mol}} \Rightarrow 1.23 \times 10^{-4}\ mol/L$

$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{+2} + SO_4^{-2}$

$S \quad S$

$K_{sp} = (S)(S) \Rightarrow K_{sp} = (1.2 \times 10^{-4})^2 \Rightarrow K_{sp} = 1.52 \times 10^{-8}\ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\,1.44 \times 10^{-8} \Rightarrow 7.82$

سؤال (3 – 20) : ماعدد غرامات ملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) التي يمكن ان تذوب في 100 mL من الماء المقطر ، علماً ان $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ ؟

الحل /

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + CrO_4^{-2}$$
2S S

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.1 \times 10^{-12} = 4S^3 \Rightarrow S = 6.5 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الكتله الموليه للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 6.5 \times 10^{-5} \frac{mol}{L} \times 332 \frac{g}{mol} \Rightarrow 0.0216\ g/L$

$$0.0216 \frac{g}{L} \times 100\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} \Rightarrow 0.00216\ g$$

سؤال (3 – 27) : احسب الذوبانيه المولاريه S (التركيز المولاري للايونات الناتجه من تفكك الملح عند حالة الاتزان) والذوبانيه بدلالة (g/L) لهيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ (M = 99.4 g/mol) اذا علمت ان : $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$ ؟

الحل /

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2OH^{-}$$
S 2S

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = 4S^3 \Rightarrow S = 1.44 \times 10^{-6}\ mol/L$$

الكتله الموليه للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 1.44 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} \times 99.4 \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.43 \times 10^{-4}\ g/L$

العوامل المؤثره على الذوبانيه :

(1) تأثير درجة الحراره :

ان عملية ذوبان أي ماده تصاحبها امتصاص طاقه للتغلب على قوى الترابط بين مكونات الماده المذابه والتي تحصل عليها من انتشار أو تميؤ هذه المكونات في الماء وان التغير في حرارة المحلول يعتمد على الفرق بين الطاقه الناتجه والممتصه .

وبشكل عام فأن زيادة درجة الحراره يؤدي الى ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان ولكن بشكل متفاوت من ماده الى اخرى .

(2) تأثير الأيون المشترك :

يتسبب وجود الايو ن المشترك في انخفاض ذوبانية المواد لأن وجوده يؤدي (حسب قاعدة لوشاتليه) الى توجيه التفاعل بالاتجاه الخلفي للتخلص من الزياده الحاصله في ذلك الايون وبالنتيجه تنخفض الذوبانيه .

(3) تأثير الأُس الهيدروجيني :

تعتمد ذوبانية المواد (التي تحتوي على H^{+} أو OH^{-}) على تركيز ايون الهيدروجين أو الهيدروكسيد المضاف اليها ، مثلاً تزداد ذوبانية هيدروكسيد المغنيسيوم عند اضافة HCl وتقل عند اضافة $NaOH$ ويمكن تفسير ذلك كمايلي :

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^{-}$$

عند اضافة HCl فأن H^{+} الناتجه منه يتحد مع OH^{-} الملح لتكوين ماء فيختل الاتزان ، ولغرض تعويض النقص الحاصل في OH^{-} تتفكك جزيئات الملح أي تزداد الذوبانيه .

وعند اضافة $NaOH$ يزداد تركيز OH^{-} (أيون مشترك) والذي بدوره يتسبب في ازاحة التفاعل بالأتجاه الخلفي ، أي ترسيب الملح فتقل الذوبانيه .

تمرين (3 – 19) : قيمة ثابت حاصل الأذابه لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانيه الموولاريه لهذا الملح في الماء النقي ، (ب) احسب الذوبانيه المولاريه لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه 0.1 mol/L ، ثم قارن النتيجتين ؟

الحل /

(أ)
$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$
$$S \qquad 2S$$
$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S)^2 \Rightarrow S = 1.18 \times 10^{-3}\ mol/L$$

(ب)
$$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^-$$
$$0.1 \qquad 0.1$$
$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$
$$S \qquad 2S$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S + 0.1)^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(0.1)^2$$

يهمل

$$S = 6.5 \times 10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه بوجود الايون المشترك قد قلت .....!! ، وهذه نتيجه طبيعيه بسبب فعل الايون المشترك الذي يتسبب وجوده في انخفاض ذوبانية المواد .

تمرين (3 – 20) : احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند : (أ) pH = 6 (ب) pH = 9 ، علماً ان $K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$ ، ثم ناقش النتائج ؟

الحل /

(أ)
$$pH = 6 \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-6}$$
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-6}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-8}\ mol/L$$
$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^+ + 2OH^-$$
$$K_{sp} = [Zn^+][OH^-]^2 \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = [Zn^+](10^{-8})^2 \Rightarrow [Zn^+] = 0.12\ mol/L$$

(ب)
$$pH = 9 \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-9}$$
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-9}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}\ mol/L$$
$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^+ + 2OH^-$$
$$K_{sp} = [Zn^+][OH^-]^2 \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = [Zn^+](10^{-5})^2 \Rightarrow [Zn^+] = 1.2 \times 10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه قلت بمقدار مليون مره عند رفع pH المحلول ، وهذه نتيجه طبيعيه لفعل ال pH ، حيث يتسبب زيادة الpH (زيادة تركيز OH^-) في محاليل الاملاح الحاويه على ايون الهيدروكسيد الى زيادة تركيز تلك الايونات ، وحسب لوشاتليه سوف يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من تأثير تلك الزيادة (بالاتجاه الخلفي) فتقل ذوبانية تلك الاملاح .

سؤال (3 – 15) : ماذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بأن $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ ، وماذوبانيتة بعد اضافة 1 mL من H_2SO_4 تركيزه $10\,M$ الى لتر من المحلول المشبع منه ؟

الحل /

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
$$\quad S \qquad S$$

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-10} = (S)^2 \Rightarrow S = 1.26 \times 10^{-5}\ mol/L$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 0.01\ \text{M} = [H_2SO_4]$$

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
$$\quad S \qquad S$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + SO_4^{-2}$$
$$0.01 \qquad 2(0.01) \qquad 0.01$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-10} = (S)(S + 0.01) \Rightarrow S = 1.6 \times 10^{-8}\ mol/L$$

يهمل

سؤال (3 – 19) : احسب الذوبانيه المولاريه (mol/L) والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 (M = 314 g/mol) ، $pK_{sp} = 4.92$ في : (أ) الماء النقي ، (ب) محلول 0.15 M من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 ؟

الحل /

(أ)

$$pK_{sp} = 4.92 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-4.92} \Rightarrow K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{-2}$$
$$\quad 2S \qquad S$$

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = 4S^3 \Rightarrow S = 1.4 \times 10^{-2}\ mol/L$$

الذوبانيه بدلالة (g/L) = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

الذوبانيه بدلالة (g/L) = $1.4 \times 10^{-2}\ \frac{mol}{L} \times 314\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 4.39\ \text{g/L}$

(ب)

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{-2}$$
$$\quad 2S \qquad S$$
$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^{+} + SO_4^{-2}$$
$$0.15 \qquad 2(0.15) \qquad 0.15$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \quad \Rightarrow \quad 1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2(S + 0.15) \quad \Rightarrow \quad S = 4.4 \times 10^{-3}\ mol/L$$

يهمل

الكتله المولية للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

$$\text{الذوبانيه بدلالة (g/L)} = 4.4 \times 10^{-3}\ \frac{mol}{L} \times 314\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.38\ \ g/L$$

سؤال (3 – 21) : ماذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1 M ، اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$ ؟

الحل /

$$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + CrO_4^{-2}$$
$$\quad\quad S \quad\quad S$$

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{+2} + 2Cl^{-}$$
$$0.1 \quad\quad 0.1 \quad\quad 2(0.1)$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][CrO_4^{-2}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-10} = (S + 0.1)(S) \Rightarrow S = 1.2 \times 10^{-9}\ mol/L$$

يهمل

سؤال (3 – 29) : ان تركيز ايونات الكالسيوم (M = 40 g/mol) في بلازما الدم يساوي 0.1 g/L فأذا كان تركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي $1\times10^{-7}\ M$ ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ، $pK_{sp} = 8.64$ ؟

الحل /

$$pK_{sp} = 8.64 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-8.64} \Rightarrow K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$$

$$0.1\ \frac{g}{L} \div 40\ \frac{g}{mol} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$
$$\quad\quad 2.5 \times 10^{-3} \quad\quad 10^{-7}$$

$$[Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}] \Rightarrow (2.5 \times 10^{-3})(10^{-7}) \Rightarrow 2.5 \times 10^{-10}$$

بما أن حاصل ضرب تراكيز الايونات الناتجة من تفكك الملح أقل من ثابت حاصل الاذابه له ، إذن لايحصل ترسيب .

عظّمة عقلك تخلق لك الحساد ، وعظمة قلبك تخلق لك الاصدقاء

ملخص قوانين الأتزان الايوني :

	نوع المحلول	طريقة الحل أو القانون المستخدم
1	الكتروليت قوي (حامض أو قاعدةأو ملح متعادل)	[الأيون] = [الالكتروليت القوي] × عدد مولات الايون
2	حامض ضعيف	قانون ثابت التفكك $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
3	قاعدة ضعيفة	قانون ثابت التفكك $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
	الدالة الحامضية pH والدالة القاعدية pOH	$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$ $pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$ $pH + pOH = 14$
	العلاقة بين ثوابت التحلل المائي والحاصل الايوني والتفكك	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ، $K_h = \frac{K_w}{K_b}$
4	ملح قاعدي (مشتق من حامض ضعيف وقاعده قوية)	$[OH^-] = \sqrt{\frac{C.K_w}{K_a}}$ ، $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{C}}$ $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + log\,C)$
5	ملح حامضي (مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي)	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w.K_b}{C}}$ ، $[H^+] = \sqrt{\frac{C.K_w}{K_b}}$ $pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_b - log\,C)$
6	محلول بفر يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه (ايون مشترك)	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$
7	محلول بفر يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها (ايون مشترك)	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$
8	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + حامض قوي	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$
9	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + قاعدة قوية	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]}$
10	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + حامض قوي	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$
11	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + قاعدة قويه	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]}$
12	ملح شحيح الذوبان	$K_{sp} = S \times S \Rightarrow K_{sp} = S^2$ $K_{sp} = (2S)^2 \times S \Rightarrow K_{sp} = 4S^3$ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 \Rightarrow K_{sp} = 108\,S^5$

الفصل الرابع : الكيمياء الكهربائيه

تهتم الكيمياء الكهربائيه بدراسة التحولات بين الطاقه الكهربائيه والطاقه الكيميائيه حيث ان بعض التفاعلات تحصل نتيجة امرار تياركهربائي كما تؤدي بعض التفاعلات الى نشوء تيار كهربائي وفي كلا الحالتين تحدث تفاعلات اكسده واختزال .

ومن اهم تطبيقات الكيمياء الكهربائيه هو صناعة البطاريات وعمليات الطلاء الكهربائي .

اعداد التأكسد : هي اعداد موجبه او سالبه او صفر تكتب فوق رمز العنصر او الايون للتعبير عن عدد الالكترونات التي يمكن ان يفقدها او يكتسبها ذلك العنصر او الايون في التفاعل الكيميائي وبدلالتها يمكن التعبير عن تفاعلات التأكسد والاختزال .

القواعد المستخدمه لحساب اعداد التأكسد :

1) العدد التاكسدي للعنصر الحر الغير متحد تساوي صفر مثل : Na , H_2 , P_4

2) العدد التأكسدي للايون احادي الذره = شحنة ذلك الايون : O^{-2} , Fe^{+3} , Li^{+}

3) عدد التأكسد للهيدروجين 1+ عدا الهدريدات فهو 1− : NaH , H_2O

4) عدد التأكسد للاوكسجين 2− عدا البيروكسيدات فهو 1− : H_2O_2 , H_2O

5) عدد التأكسد لعناصر الزمره الاولى (Li , Na , K ,) هو 1+ والثانيه (Be, Mg, Ca , Ba) هو 2+ والثالثه (B, Al, Tl) هو 3+

6) عدد التاكسد للهالوجينات (F, Cl, Br, I) هو 1−

7) بقية العناصر الغير مذكوره اعلاه فيمكن ايجاد العدد التأكسدي لها حسب القاعدتين :

a) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في مركب متعادل = صفر

b) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في الايون =شحنة ذلك الايون

امثله :

$NaCl : (1 \times +1) + (1 \times -1) = 0$

$H_2PO_4^- : (2 \times +1) + (1 \times P) + (4 \times -2) = -1 \ggg P = +5$

$MnO_4^- : (1 \times Mn) + (4 \times -2) = -1 \ggg Mn = +7$

$H_2SO_4 : (2 \times +1) + (1 \times S) + (4 \times -2) = 0 \ggg S = +6$

تمرين (1-4) : احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر (تحتها خط) في المركبات والايونات الاتيه :

$\underline{Mn}O_4^-$, $K_2\underline{Cr}_2O_7$, $Na\underline{I}O_3$, $H_2\underline{S}O_4$, $H_2\underline{C}O_3$, $H\underline{P}O_4^{-2}$

الحل //

$MnO_4^- : (1 \times Mn) + (4 \times -2) = -1 \ggg Mn = +7$

$K_2Cr_2O_7 : (2 \times +1) + (2 \times Cr) + (7 \times -2) = 0 \ggg Cr = +6$

$NaIO_3 : (1 \times +1) + (1 \times I) + (3 \times -2) = 0 \ggg I = +6$

$H_2SO_4 : (2 \times +1) + (1 \times S) + (4 \times -2) = 0 \ggg S = +6$

$H_2CO_3 : (2 \times +1) + (1 \times C) + (3 \times -2) = 0 \ggg C = +4$

$HPO_4^{-2} : (1 \times +1) + (1 \times P) + (4 \times -2) = -2 \ggg P = +5$

تفاعلات التأكسد والاختزال :

التأكسد : عباره عن تغير كيميائي تفقد فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه زياده في عدد التأكسد لتلك الذره

الاختزال : عباره عن تفاعل كيميائي تكتسب فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه نقصان في عدد التأكسد لتلك الذره

مثال توضيحي // في التفاعل الاتي : $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ وبعد متابعة الاعداد التأكسديه للصوديوم والكلور نلاحظ مايلي :

يعاني الصوديوم اكسده (فقدان الكترونات) $Na \rightarrow Na^+ + e^-$

ويعاني الكلور اختزال (اكتساب الكترونات) $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

وللحصول على المعادله العامه للاكسده والاختزال نوازن عدد الالكترونات في كلا معادلتي التأكسد والاختزال اولا ثم نقوم بالجمع الجبري لهما بعد حذف e^- في كلا المعادلتين :

$$2 \times (Na \rightarrow Na^+ + e^-)$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$
$$2Na + Cl \rightarrow 2NaCl$$

وعلى ضوء ذلك نستنتج مايلي :

1) لايمكن حدوث عملية تأكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقه لها
2) عدد الالكترونات المفقوده = عدد الالكترونات المكتسبه
3) نحصل على التفاعل العام من جمع معادلتي نصف التفاعل للتأكسد والاختزال بعد حذف e^- من كلا الطرفين
4) معرفة اعداد التأكسد يدلنا على نوع التفاعل من خلال متابعة التغيرات في اعداد التأكسد للعناصر الداخله في التفاعل
5) في تفاعل الاكسده تكتب e^- في النواتج اما في تفاعل الاختزال فتكتب e^- في المتفاعلات .

تمرين (4-2) : حدد الذرات التي تعاني تأكسدا وتلك التي تعاني اختزالا في التفاعلات الاتيه مع كتابة انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :

① $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ ② $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

الحل /

① نلاحظ ان الخارصين Zn قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للنحاس Cu^{+2} من +2 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ (اختزال)

② نلاحظ ان المغنيسيوم قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للهيدروجين من +1 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$2H^{+1} + 2e^- \rightarrow H_2$ (اختزال)

واجب : في التفاعلات الاتيه بين ايهما تفاعل اكسده او تفاعل اختزال ولماذا ثم اكتب معادلات انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Energy$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + Energy$$

العوامل المؤكسده والعوامل المختزله :

العامل المؤكسد : هو الماده التي لها القدره على اكسدة ماده اخرى وهو يعاني اختزال نتيجة اكتسابه الالكترونات ويقل عدد تأكسده

العامل المختزل : هو الماده التي لها القدره على اختزال ماده اخرى وهو يعاني اكسده نتيجة فقدانه الالكترونات ويزداد عدد تأكسده

مثال توضيحي :

يتفاعل النحاس مع حامض النتريك حسب المعادله الاتيه حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل :

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

ولتحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل فاننا نتتبع التغيرات الحاصله على العدد التأكسدي للنحاس والنتروجين حيث نجد ان النحاس عانى اكسده (فقد الكترونين) لذلك فهو العامل المختزل بينما نجد ان النتروجين عانى اختزال (اكتسب الكترون واحد) لذلك فهو العامل المؤكسد .

ملاحظه: لانتتبع التغيرات في الاعداد التأكسديه على الجذور المعروفه لانها لاتتغير ولكن يمكن متابعة العدد التأكسدي للذرات الموجوده ضمن الجذر مثل : SCN^- , $C_2O_4^{-2}$, CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^-

تمرين (3-4) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتيه:

① $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ② $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$ ③ $Mg + Fe^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Fe$

الحل :

① $2C \rightarrow 2C^{+2} + 4e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

② $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl_2^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

③ $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

سؤال (15-4) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الاتي :

$$AgNO_2 + Cl_2 + 2KOH \rightarrow AgNO_3 + 2KCl + 2H_2O$$

الحل :

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :

$$Ag^{+1}N^{+3}O_2^{-2} + Cl^0{}_2 + 2K^{+1}O^{-2}H^{+1} \rightarrow Ag^{+1}N^{+5}O_3^{-2} + 2K^{+1}Cl^{-1} + 2H_2^{+1}O^{-2}$$

نلاحظ ان العناصر التي عانت تغيرا في اعدادها التاكسديه هي الكلور والنتروجين فقط حيث ان الكلور عانى اختزال (فهو عامل مؤكسد) والنتروجين عانى اكسده (وهو عامل مختزل) :

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^{-1}$ عانى اختزال (عامل مؤكسد)

$N^{+3} \rightarrow N^{+5} + 2e^-$ عانى اكسده (عامل مختزل)

سؤال (23-4) : اي تفاعل هو تفاعل اكسده–اختزال ولماذا :

1) $Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$
2) $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$
3) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$
4) $SiBr_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HBr$
5) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

الحل /

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :

1) $Al_2^{+3}O_3^{-2} + 6H^{+1}Cl^{-1} \rightarrow 2Al^{+3}Cl_3^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2}$

ليس تفاعل اكسده–اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0

2) $2Na^0 + Cl_2^0 \rightarrow 2Na^{+1}Cl^{-1}$

تفاعل اكسده– اختزال حيث يعاني الصوديوم اكسده ويعاني الكلور اختزال

3) $K^{+1}Cl^{+5}O_3^{-2} \rightarrow 2K^{+1}Cl^{-1} + 3O_2^0$

تفاعل اكسده–اختزال حيث يعاني الاوكسجين اكسده ويعاني الكلور اختزال

4) $Si^{+4}Br_4^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2} \rightarrow H_2^{+1}Si^{+4}O_3^{-2} + 4H^{+1}Br^{-1}$

ليس تفاعل اكسده–اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0

5) $Zn^0 + Cu^{+2}S^{+6}O_4^{-2} \rightarrow Zn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + Cu^0$

تفاعل اكسده–اختزال حيث يعاني الزنك اكسده ويعاني النحاس اختزال

الخلايا الكهروكيميائيه :

تتكون من قطبين احدهما موجب (+) ويدعى الانود (تجري عنده عملية التاكسد) ويكون مصدر للالكترونات والاخر سالب (−) ويدعى الكاثود (تجري عنده عمليةالاختزال وتنتقل اليه الالكترونات عبر سلك خارجي) وكلاهما مغموران في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسده والاختزال التي تجري على سطحي القطبين .

تقسم الخلايا الكهروكيميائيه الى نوعين :

① خلايا منتجه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الكلفانيه (الفولتائيه) وابسطها خلية دانيال والبطاريات الجافه والنضائد (بطارية السيارة)

② خلايا مستهلكه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الالكتروليتيه ومنها خلايا التحليل الكهربائي وخلايا الطلاء الكهربائي

الخلايا الكلفانيه :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقه الكيميائيه الى طاقه كهربائيه من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائيا

س/ مالذي يحدث عند غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات النحاس ؟

ج / يتاكل لوح الخارصين ويضمحل ويصاحب ذلك زيادة تركيز ايونات الخارصين في المحلول وفي نفس الوقت تبدأ طبقه اسفنجيه بنية اللون (النحاس) باكساء الخارصين ويترسب بعض منها في القعر ويخفت لون كبريتات النحاس الزرقاء نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس حتى يصبح عديم اللون وتحدث التفاعلات الاتيه :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ (اختزال)

$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

اما ايونات SO_4^{-2} لم تعاني تغيرا في عدد تاكسدها اي لم تشترك في التفاعل فلا حاجه لكتابتها في معادلتي انصاف التفاعل

خلية دانيال :

تتكون الخلية من ربط قطبين مختلفين هما قطب الخارصين (لوح من الخارصين مغمور في كبريتات الخارصين) والذي يمثل الانود . وقطب النحاس(لوح من النحاس مغمور في كبريتات النحاس) الذي يمثل الكاثود. ويتصل بين القطبين سلك من الخارج متصل بفولتميتر ويصل بين محلوليهما جسر ملحي يحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً أثناء العمل ، ويساعد على انتقال الايونات بين المحلولين

عمل الخلية:

① يعاني الخارصين تأكسداً عند الانود ويتحول إلى ايونات تذوب في المحلول في حين تتوجه الالكترونات خلال السلك إلى قطب الكاثود لوح النحاس: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

② تكتسب ايونات ألنحاسيك الالكترونات عند قطب الكاثود حيث تعاني اختزالاً إلى ذرات نحاس تترسب على سطح النحاس فيزداد سمكاً $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

③ يقل تركيز محلول كبريتات النحاس بسبب اختفاء ايونات النحاس تدريجياً أما تركيز ايونات الخارصين فسوف تزداد

④ يحدث تبادل ايوني عبر الجسر الملحي حيث تنتقل الايونات السالبة SO_4^{-2} باتجاه القطب الموجب (الانود) اي الى محلول كبريتات الخارصين بسبب زيادة عدد الشحنات الموجبه بينما تنتقل الايونات الموجبة K^+ الموجودة في الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود) كبريتات النحاس

⑤ التوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات عن طريق الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلاله انتقال الايونات

سؤال / ما هو الجسر الملحي ؟ وما عمله ؟

جواب / هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً , KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الاَكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط جرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

سؤال (4-9) : مالفرق بين الخليه الكلفانيه (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي ؟

الحل /

الخلية الكلفانّية	خلية التحليل الكهربائي
1- تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول على الكهربائية	1- تستخدم الطاقة طاقة كهربائية . لحدوث تفاعل كيميائي
2 – تفاعلاتها تكون تلقائية أي أن سالبة – = $G\Delta$	2- تحصل بصورة غير تلقائية اي أن موجبة . + = $G\Delta$
3 – يستخدم فيها جسر ملحي .	3 – لايستخدم فيها جسر ملحي .
4 – تنتقل فيها الالكترونات المتحررة من الذرات إلى الايونات عبر السلك الموصل الخارجي بينما تنتقل الايونات بين المحلولين بواسطة الجسر الملحي	4– تنتقل فيها الالكترونات من مصدرالجهد الخارجي(البطارية مثلاً)بواسطة الايونات الموجبة والسالبة الموجودة. في المحلول الالكتروليتي او المواد المنصهره.
5 – مثال على الخلية الكلفأنّية خلية دانيال وبطاريات (نضائد) الاجهزة الكهربائية وبطارية تشغيل السيارات .	5 – مثال على خلايا التحليل الكهربائي خلية الطلاء الكهربائي او خلايا تنقية الفلزات.

جهد الخليه الكلفانيه E_{cell}:

لماذا تحدث عملية سريان التيار الكهربائي (انتقال الالكترونات من الانود الى الكاثود) ؟ الجواب هو بسبب فرق الجهد بينهما والذي يسمى بجهد الخلية E_{cell} ويعرف على انه : اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويسمى ايضا القوه الدافعه الكهربائيه emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره

جهد القطب : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويقسم الى قسمين جهد التأكسد (مدى ميل الماده لفقدان الالكترونات) وجهد الاختزال(مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات).

ويمكن ايجاد جهد الخلية حسب المعادله :

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

وعند قياس جهد الخليه في الظروف القياسيه STP (25°C , 1atm) وعندما تكون التراكيز المولاريه للايونات في محاليل القطبين يساوي 1 M فأن جهد الخليه يصبح جهد الخليه القياسي وكلاهما يقاس بالفولت (V) :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

قياس جهود الاقطاب :

لايمكن قياس جهد اي قطب لوحده منفردا لذا لابد من وجود قطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم) يربط معه في دائره كهربائيه متكامله يمكن قياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة اليه وهناك العديد من الاقطاب المرجعيه اهمها :

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) :

يتكون من انبوبه زجاجيه يمر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات عند STP مغموره في محلول HCl تحتوي الانبوبه في اسفلها على قطعه من البلاتين الخشن الاسود ومتصل بسلك من البلاتين لتوفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه والانبوبه، يمكن استخدامه كانود او ككاثود حسب طبيعة القطب الذي يربط معه .

اتفق حسب نظام (IUPAC) ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي صفرا سواء كان انود او كاثود .

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\qquad E^{\circ}_{anode} = 0.0 \ \text{Volt}$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.0 \ \text{Volt}$

س/ لماذا يستخدم قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود اقطاب العناصر الاخرى ؟

ج/ لان نشاطه الكيميائي متوسط بين نشاط العناصر الاخرى حيث يمكن استخدامه كقطب أنود او كقطب كاثود .

س/ لماذا تغطى قطعة البلاتين بطبقه من البلاتين الاسود ؟

ج/ لاضفاء الخشونه اللازمه لتوفير مساحه سطحيه اكبر للامتزاز (تلامس الغاز مع المحلول) ولان البلاتين ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

س/ لماذا يستخدم البلاتين في الاقطاب الغازيه والايونيه ؟

ج/ 1- لانه ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

2 - لتوفير سطح للقطب يمكن ان تتأكسد او تختزل جزيئات الهيدروجين عليه

3 - توفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه .

جهود الاقطاب القياسيه :

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهدالخلية القياسي مساويا الى مجموع الجهد القياسي لقطب العنصر مضافا له جهد قطب الهيدروجين القياسي وبما ان قيمة جهد قطب الهيدروجين يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها .

ملاحظات :

عند الاطلاع على جدول جهود الاختزال القياسيه للعناصر ص 167 فاننا نستخلص مايلي :

1) القيم المذكوره في الجدول تمثل جهود الاختزال القياسيه للعناصر وعندما تستخدم كجهود اكسده تقلب اشارتها
2) تقل جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاسفل اي زيادة سهولة تأكسدها (زيادة قوتها كعامل مختزل)
3) تزداد جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاعلى اي زيادة سهولة اختزالها (زيادة قوتها كعامل مؤكسد)
4) الجهد القياسي لاي خليه تتكون من قطب العنصر + قطب الهيدروجين القياسي = جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر
5) قيمة جهد التأكسد القياسي لعنصر معين = قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر بعكس الاشاره
6) عند اختيار اي عنصرين من الجدول لعمل خليه كلفانيه فان العنصر الذي في ((الاعلى هو كاثود والذي يقع اسفله هو انود))
7) تدل قيمة جهد الاختزال على مدى قدرة المادة على اكتساب الالكترونات أي مدى قدرته على اكسدة المواد وهي تزداد صعوداً
8) الماده التي لها جهد اختزال اكبر نسبيا تعتبر عامل مؤكسد قوي (تستطيع اكسدة الماده ذات جهد الاختزال الاقل)
9) الماده التي لها جهد اختزال اقل نسبيا تعتبر عامل مختزل قوي (تستطيع اختزال الماده ذات جهد الاختزال الاكبر)

اثراء : يتم اولا تحديد نوع جهد القطب فاذا تم اعتبار قطب الهيدروجين القياسي انودا (يعاني تاكسدا) سيكون قطب العنصر الاخر كاثودا (يعاني اختزالا) ثم نقيس جهد الخلية فاذا كانت القيمة موجبة فهذا يعني حصول تفاعل تاكسد واختزال تفاعل تلقائي (للتفاعل الامامي) أي ان الهيدروجين يستطيع اختزال ايونات ذلك العنصر وبالتالي فان القيمة ستكون قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر ، اما اذا كانت القيمة سالبة فهذا يعني عدم حصول تفاعل اكسدة واختزال (تفاعل غير تلقائي) بالاتجاه الامامي أي ان الهيدروجين لا يستطيع اختزال العنصر حسب هذا الربط وعليه ولكي يحدث تفاعل اكسدة واختزال يستوجب جعل قطب الهيدروجين كاثود وقطب العنصر الاخر انودا والقيمة في هذه الحالة تمثل جهد التاكسد القياسي لذلك العنصر وعند قلب اشارة القيمة يصبح جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لكافة العناصر .

سؤال (4-1) : عرف المصطلحات الاتيه : الانود ، القوه الدافعه الكهربائيه ، جهد الاختزال القياسي ، الجسر الملحي

الحل /

الانود : هو القطب الذي تجري عنده عملية الاكسدة والذي يكون مصدراً للألكترونات .

القوة الدافعة الكهربائية : مصطلح شائع آخر لجهد الخلية وهو اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويرمز له emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره .

جهد الاختزال القياسي : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويعبر عن مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات .

الجسر الملحي : هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً, KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الآكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط جرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

سؤال (4-3) : اي المواد في الازواج التالية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية: أ) Br_2 or Au^{+3}
ب) H_2 or Ag^{+} ج) Cr^{+3} or Cd^{+2} اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للذهب = +1.50 V

وللبروم = $+1.07$ V ، وللفضة = $+0.80$ V ، وللكادميوم = -0.40 V وللكروم = -0.74 V ؟

الحل /

أ) الذهب ، ب) الفضه ، ج) الكادميوم ؛ هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية لان جهد اختزاله اكبر فهو كاثود لذا يعاني اختزال ويسبب أكسدة الاخر .

تمرين (4-4) : خليه تتكون من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود ، احسب الجهد القياسي لقطب النحاس(جهد الاختزال القياسي) اذاعلمت ان جهد الخليه القياسي الذي تمت قراءته يساوي $+0.337$ V ؟

الحل /

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = 0.0\ V$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ؟\ V$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$0.337\ V = 0.0\ V + E^\circ_{cathode}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{cathode} = +0.337\ V$$

حساب جهد الخليه القياسي :

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الاتية:

1) يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي. (حسب قاعدة الاعلى هو كاثود والادنى هو انود)

2) يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة (عند قطب الانود) مساوي لعدد الالكترونات المكتسبة (عند قطب الكاثود) وفي حال انها غير متساوية فيجب ضرب معادلات الاقطاب بعدد معين حتى تتساوى ثم يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية .

3) وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير

4) تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية(لكن ليس آنياً)، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.

5) لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الاتية:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$ عندما تعطى جهود الاختزال القياسيه في السؤال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$$ عندما تؤخذ جهود الاختزال القياسيه من الجدول مباشرة

6) اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة تكون تفاعلات اقطابها تلقائية (عكس اشارةالطاقة الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الانود الى الكاثود) بمعنى اخر يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل اما اذا كانت قيمتها سالبة فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية (عكس اشارة الطاقه الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الكاثودالى الانود) وهذا غير ممكن وعليه يحدث التفاعل عكس ماهو مكتوب في معادلة التفاعل .

ملاحظات حول كيفية اختيار الانود والكاثود للخليه الكلفانيه :

أولاً : عندما تعطى أقطاب مختلفة يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي ونقلب اشارته . ويتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي ولاتقلب اشارته (أي تبقى كما هي) .

ثانياً : عندما يعطى في السؤال التفاعل العام للخلية فتحدد عمليتي التأكسد والاختزال من خلال الزياده والنقصان في عددها ألتأكسدي . فالمادة التي تعاني تأكسداً تعتبر انوداً والمادة التي تعاني اختزالاً تعتبر كاثوداً .

ثالثاً : عندما يعبر عن الخلية كتابةً فالقطب الذي يقع إلى جهة اليسار يعتبرقطب الانود ونقلب إشارة جهد اختزاله . أما القطب الذي يقع إلى جهة اليمين فيعتبر قطب الكاثود .

رابعاً : عندما تتكون الخلية الفولتائية من قطب هيدروجين قياسي وقطب اخر فعندما :

1) يذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تقل فهذا يعني ان ايونات H^+ تزداد (أي يتأكسد H_2) فيكون قطب الهيدروجين انود والاخر كاثود
2) يذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تزداد فهذا يعني ان ايونات H^+ تقل(أي يختزل H_2) فيكون قطب الهيدروجين كاثود والاخر انود وتقلب اشارته
3) يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله القياسي موجب يكون قطب الهيدروجين انود والقطب الاخر كاثود
4) يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله القياسي سالب يكون قطب H_2 كاثود والقطب الاخر انود وتقلب اشارته

خامسا : عندما تذكر في السؤال عبارة : يذوب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 فهذا يعني انه يتأكسد وهو اذن ⇦ انود

أما عندما تذكر في السؤال عبارة : يترسب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز H_2 فهذا يعني انه يختزل وهو اذن ⇦ كاثود

ملاحظة : (يتحرر غاز H_2 عند الكاثود ، ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 عند الانود) دائماً

اثراء:

1) عندما يذكر في السؤال هل يذوب (يتأكسد) فلز .... أو هل يتحرر غاز الكلور أو الاوكسجين (يمكن حل السؤال بان نعتبر المادة المذكورة انوداً (لان الاكسده تحدث عند الانود) ونقلب إشارة جهد اختزالها . بينما المادة الأخرى فتعتبر كاثوداً . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجب القيمة فالجواب نعم يذوب أو نعم يتحرر او نعم يتاكسد ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يذوب أو لا يتحرر او لا يتاكسد .

2)عندما يذكرفي السؤال هل يترسب (يختزل) فلز .... او هل يتحرر غاز الهيدروجين أو هل يذوب غاز الكلور أو الاوكسجين (يمكن حل السؤال بان نفترض المادة المذكورة كاثودا (لان الاختزال يحدث عند الكاثود) بينما المادة الاخرى انودا ونقلب إشارة جهد إختزالها . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجباً فالجواب نعم .. يترسب أو يذوب او يختزل ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يترسب . لا يتحرر .. او لا يذوب .

تمرين(4-5) : احسب جهد الخليه القياسي لخليه تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1M من نترات الكروم اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$ ، $E^{\circ}_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$ ؟

الحل / نختار قطب الكادميوم كاثودا لانه اعلى جهد اختزال وعليه فان قطب الكروم يصبح انود ... وتقلب اشارته :

$$2 \times \{Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^{-} \quad E^{\circ}_{anode} = +0.74\ V\}$$ انود

$$3 \times \{Cd^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cd \quad E^{\circ}_{cathode} = -0.40\ V\}$$ كاثود

$$Cr + Cd^{+2} \rightarrow Cr^{+3} + Cd$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.74\ V) + (-0.40\ V) = +0.34\ V$$

انواع الاقطاب :

1) قطب فلز / ايون فلز : نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من غمر لوح من فلز في محلول ايونات ذلك الفلز مثل قطب الخارصين Zn / Zn^{+2} الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين و يمكن استعماله كانود او كاثود حسب تركيب الخلية الكلفانية .

2) القطب الغازي : نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز ولكون الغاز غير موصل للكهربائية لذلك يستخدم سلك البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي مثل قطب الهيدروجين وقطب الكلور وقطب البروم .

3) اقطاب التاكسد والاختزال : نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية و تتكون من غمر سلك من البلاتين او عمود من الكرافيت في محلول يحتوي على عنصر له حالتي تاكسد مختلفين مثل غمر سلك بلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{+2} , Fe^{+3} .

التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتاً :

يمكن التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتا وذلك بكتابة الانود على جهة اليسار والكاثود على جهة اليمين (بالنسبه للقاريء) ونفصل بينهما بالجسر الملحي وحسب الجدول المختصر التالي :

نوع القطب	الكاثود(–)	جسر ملحي	الانود(+)
قطب الفلز وايونه	$Zn^{+2}\ (1M)\ \vert\ Zn$	‖	$Zn\ \vert\ Zn^{+2}\ (1M)$
القطب الغازي	$Cl^{-}\ (1\ M)\ \vert\ Cl_2\ (1atm)\ \vert\ Pt$	‖	$Pt\ \vert\ H_2\ (1atm)\ \vert\ H^{+}\ (1M)$
قطب التأكسد – الاختزال	$Fe^{+3}\ (1M)\ ;\ Fe^{+2}\ (1M)\ \vert\ Pt$	‖	$Pt\ \vert\ Fe^{+2}\ (1M)\ ;\ Fe^{+3}\ (1M)$

ملاحظات حول حفظ المحاليل في اواني فلزيه :

عندما يراد حفظ محلول لايونات فلز في إناء مصنوع من فلز اخر فان ذلك يتطلب عدم حصول تفاعل بين الاناء (الفلز) والمحلول (الايونات) أي عدم حصول اكسدة الاناء (ذوبانه) واختزال ايونات المحلول(ترسبها) بمعنى اخر ان تكون قيمة جهد الخلية سالبا وهذا يستوجب ان تكون قيمة جهد اختزال فلز الاناء اكبر من قيمة جهد اختزال ايون الفلز في المحلول (جهد تأكسد اوطأ) ،

وفي هذه الحاله لايستطيع الفلز ان يختزل ايونات المحلول وبالمقابل لاتستطيع ايونات المحلول من اكسدة ذرات الفلز . ولغرض معرفة هل يتم الحفظ ام لا فاننا نتبع مايلي :

يتم تركيب خليه كلفانيه من قطبين الاول انود يمثله الاناء والاخر كاثود تمثله ايونات المحلول ونكتب معادلتي نصفي الخليه ثم نجد جهد الخليه كما تعلمنا سابقا فاذا كان موجباً فلا يمكن الحفظ وذلك لحصول تفاعل بين الاناء والمحلول ، اما اذا كان سالباً فيمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بينهما .

أو .... بطريقه اخرى يتم تركيب الخليه بحيث يكون قطب الكاثود هو الاناء(لامكانية حصول الاختزال عليه) وقطب الانود تمثله ايونات المحلول ثم نجد جهد الخليه فاذا كان موجبا يمكن الحفظ وان كان سالبا لايمكن الحفظ .

تمرين (4-6) : هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات الآتية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^{\circ}_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$ ، $E^{\circ}_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$

$E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe} = -0.44\ V$ و $E^{\circ}_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$

① $Ni_{(s)} + CO^{+2}_{(aq)} \rightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + Co_{(S)}$

② $3Fe_{(S)} + 2Au^{+3}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{+2}_{(aq)} + 2Au_{(S)}$

الحل /

نحدد الانود والكاثود حسب معادلة التفاعل المكتوبه كما هي وليس حسب جهود الاختزال القياسيه المعطاة :

①

$$Ni \rightarrow Co^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V\}$$

$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.28\ V\}$$

$$Ni + CO^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Co$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.28\ V) = -0.03\ V$$

جهد الخليه سالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي ولكي يصبح تلقائي يجب قلب معادلة التفاعل .

②

$$3 \times \{Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-\} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.44\ V\}$$

$$2 \times \{Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au\} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +1.50\ V\}$$

$$3Fe + 2Au^{+3} \rightarrow 3Fe^{+2} + 2Au$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.44\ V) + (+1.50) = +1.94\ V$$

جهد الخليه موجب لذلك فالتفاعل تلقائي

تمرين (4-7) : التفاعل العام لخليه كلفانيه كالاتي : $Cl_{2_g} + 2Ag_s \rightarrow 2Cl_{aq}^- + 2Ag^+_{aq}$ عبر عن الخليه كتابتاً عند الظروف القياسيه ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال ؟

الحل /

يعبر عن تلك الخلية كتابةً على الصورة الآتية : $Ag \mid Ag^+\ (1M) \parallel Cl^-\ (1M) \mid Cl_2\ (1atm) \mid Pt$

تفاعل الاختزال عند الكاثود $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

$2Ag \rightarrow 2Ag^{+} \quad + \quad 2e^{-}$ تفاعل التأكسد عند الأنّود

ملاحظه / اذا ورد Cl_2 , Br_2 , H_2 في معادلة التفاعل فهذا يدل على كونه قطب غازي .

تمرين (4-8) : هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضه الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضه بتركيز 1M للخليه الاتيه

$Ag \mid Ag^{+}\,(1M) \parallel H^{+}\,(1M) \mid H_2\,(1atm) \mid Pt$ ؟ علما جهد الاختزال القياسي للفضه يساوي +0.80 V :

معلومه : يقصد بذوبان الفلز في المحلول هو حدوث التفاعل بشكل تلقائي .

الحل /

حسب التعبير عن الخليه كتابةً فأن التفاعل المكتوب على اليسار هو الأنّود (تأكسد) والتفاعل المكتوب على اليمين هو الكاثود

(اختزال) : $2Ag \rightarrow 2Ag^{+} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anoed} = -0.80\ V$

(انتبه : تم قلب اشارة جهد الاختزال القياسي للفضه لاننا اعتبرناه انود)

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.00\ V$

(يمكن حل السؤال حتى بعدم ذكر التعبير عن الخليه كتاباً في السؤال وذلك بافتراض ان فلز الفضه أنوداً كما ذكرنا سابقاً)

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي : $E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$

$E_{cell} = (-0.80\ V) + (0.00\ V) \quad \Rightarrow \quad E_{cell} = -0.80\ V$

قيمة جهد الخلية سالبة فالتفاعل غير تلقائي لايمكن إذابة فلز الفضة في مثل تلك الخلية.

***سؤال** (4-12): ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففه إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي للالمنيوم = -1.66 V وللذهب = +1.50 V ، ولماذا ؟

الحل /

لكي يتحرر غاز الهيدروجين يجب أن تجري عملية اختزال لأيونات الهيدروجين . لذا يجب أنّ يكون كاثود، وعند النظر إلى جهود الاختزال القياسية لكل من : الالمنيوم والذهب نلاحظ ان احدهما موجب (اعلى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين 0.00 V) والاخر سالب (ادنى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين 0.00 V) وعلية سنختار الادنى (حسب قاعدة الاعلى هو كاثود والادنى هو انود) ليكون انوداً وهو الالمنيوم :

$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$

(تقلب اشارة جهد الاختزال القياسي للالمنيوم) $E^{\circ}_{cell} = (+1.66\ V) + (0.00\ V) \quad \Rightarrow$

جهد الخليه موجب(تفاعل تلقائي يتحرر الغاز) اذن الاختيار مقبول $E^{\circ}_{cell} = +1.66\ V \quad \Rightarrow$

اما اذا اخترنا الذهب : (تقلب اشارة جهد اختزاله) $E^{\circ}_{cell} = (-1.50\ V) + (0.00\ V)$

جهد الخليه سالب (تفاعل غيرتلقائي لايتحرر الغاز)اذن الاختيار غير مقبول $E^{\circ}_{cell} = -1.50\ V \quad \Rightarrow$

سؤال (4-13): هل يجري تفاعل الخليه المعبر عنها كتاباً ادناه تلقائيا ام لا علما ان جهود الاختزال القياسيه للحديد = +0.77 V وللبروم = +1.07 : $Pt \mid Fe^{+2}\,(1\,M)\,;\ Fe^{+3}\,(1\,M) \parallel Br^{-}\,(1\,M) \mid Br_2\,(1\,atm) \mid Pt$

الحل /

نكتب تفاعل الانود والكاثود على ضوء ما معبر عن الخلية كتابة وكما يلي :

$$2Fe^{+2} \rightarrow 2Fe^{+3} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.77 \ V$$

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^\circ_{cathode} = +1.07$$

$$2Fe^{+2} + Br_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2Br^-$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-0.77 \ V) + (+1.07 \ V)$$

$$E_{cell} = +0.30 \ V$$

جهدالخلية موجب اذن الخليه تعمل تلقائياً أي ان ايون الحديد يستطيع اختزال البروم و لا يستطيع اكسدة البروم لان جهد اختزاله اقل من جهد اختزال البروم

سؤال (4-16): هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في أنّاء من النحاس؟ علما أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس $+0.34$ V وللصوديوم -2.70 V ؟

الحل /

نعتبر اناء النحاس انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والصوديوم كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34 \ V$$

$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na \qquad E^\circ_{cathode} = -2.70 \ V$$

$$Cu + 2Na^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2Na$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-0.34 \ V) + (-2.70 \ V)$$

$$E_{cell} = -3.04 \ V$$

جهد الخليه سالب اذن الخلية لا تعمل بشكل تلقائي وعليه ..... يمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النحاس

سؤال (4-17): هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في أنّاء من النيكل ام لايمكن بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس $+0.34$ V وللنيكل -0.24 V ؟

الحل /

نعتبر اناء النيكل انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والنحاس كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.24 \ V$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = +0.34 \ V$$

$$Ni + Cu^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Cu$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E_{cell} = (+0.24\ V) + (+0.34\ V)$$

$$E_{cell} = +0.58\ V$$

جهد الخليه موجب اذن الخلية تعمل تلقائياً وعليه .....لا يمكن الحفظ لحصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النيكل

سؤال (28-4): للخلية الآتية : $Al\ |\ Al^{+3}(1\ M)\ ||Cd^{+2}\ (1\ M)\ |\ Cd$ إذا علمت أنّ جهد الخلية القياسي يساوي +1.26 V وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي -0.40 V إحسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

الحل /

$$2 \times \{Al \rightarrow Al^{+3} + 3\ e^{-}\} \qquad E^{\circ}_{anode} = ?\ V$$

$$3\times \{Cd^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cd\} \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.40\ V$$

$$Al + Cd^{+2} \rightarrow Al^{+3} + Cd$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$+1.26 = E^{\circ}_{anode} + (-0.40\ V) \quad \Rightarrow \quad E^{\circ}_{anode} = +1.66\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد للالمنيوم اما جهد الاختزال فهو نفسه بعكس الاشاره <<< $-1.66\ V$

اثرائي1/ أريد من احد الطلاب كتابة تفاعل لخلية فولتائية قطبيها من الكوبلت والكلور القياسيان فكتبها بالشكل الاتي :

$Co^{+2} + 2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + Co$ أكان تعبير الطالب صحيحاً أم خاطئاً في كتابته للتفاعل، علما ان :

$E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = +1.36\ V$ ، $E^{\circ}_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$ ؟

الحل/

من المعادلة يظهر أن ايونات الكوبلت تعاني اختزال لذلك فهو كاثود وان ايونات الكلور تعاني اكسده لذلك فهي انود

$$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -1.36\ V$$

$$Co^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Co \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.28\ V$$

$$Co^{+2} + 2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + Co$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-1.36\ V) + (-0.28\ V) \quad \rightarrow \quad E_{cell} = -1.64\ V$$

بما ان جهد الخلية قيمة سالبه هذا يعني ان التفاعل غير تلقائي وان الخليه لاتعمل وعليه فان الطالب كان خاطئا .

اثرائي2/ هل تفضل حفظ نترات الكوبلت في إناء مصنوع من الخارصين أم من النحاس ؟ ولماذا ؟ اذا علمت ان :

$E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$ ، $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ، $E^{\circ}_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$

الحل /

لكي نضمن عدم حصول تفاعل نجعل ايونات المحلول تمثل قطب الكاثود ونختار للانود الاناء الفلزي الذي جهد تاكسده الاوطأ (جهد اختزاله الاعلى) وعليه سنختار فلز النحاس :

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + \cancel{2}e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34\ V$$
$$Co^{+2} + \cancel{2e^-} \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$$

$$Co^{+2} + Cu \rightarrow Cu^{+2} + Co$$
$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$
$$E_{cell} = (-0.34\ V) + (-0.28\ V) \quad \gg E_{cell} = -0.62\ V$$

اذن الخلية لا تعمل لان قيمة جهدها بالسالب وعليه الاختيار مقبولاً .

أما إذا اخترنا الاناء المصنوع من فلز الخارصين سيكون لدينا قطبان قطب الانود ويمثله فلز الخارصين (الاناء) وقطب الكاثود ويمثله ايونات الكوبلت :

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\cancel{e^-} \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$
$$Co^{+2} + \cancel{2e^-} \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$$

$$Co^{+2} + Zn \rightarrow Zn^{+2} + Co \qquad E_{cell} = +0.48\ V$$

الخلية تعمل لانها جهدها بالموجب . إذن لايمكن الحفظ لحصول تفاعل بين الاناء والايونات . والاختيار غير مقبول

وزاري / 1994 د1 : احسب جهد الاختزال القياسي لقطب النيكل اذاعلمت ان جهد الخليه الاتيه في 25 °C يساوي $+0.25\ V$ واكتب تفاعلها العام :

$$Ni \mid Ni^{+2}\ (1M) \parallel H^+\ (1M) \mid H_2\ (1atm) \mid Pt$$

الحل //

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + \cancel{2}e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?$$
$$2H^+ + \cancel{2}e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.0\ V$$

$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$+0.25 = E^\circ_{anode} + 0.0 \qquad \rightarrow \quad E^\circ_{anode} = +0.25\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد القياسي للانود (لقطب لنيكل) وعليه فان جهد الاختزال له هو نفسه بعكس الاشاره $\leftarrow$ $-0.25\ V$

واجب / خلية فولتائية قطباها قياسيان هما الفضة والخارصين ، أكتب تفاعلها العام ، واحسب جهدها القياسي ثم عبر عنها كتابةً :

$$E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$$

العلاقة بين جهد الخلية وثابت الاتزان والطاقة الحرة :

يمكن حساب الطاقة الكهربائيه التي تنتجها الخليه الكلفانيه حسب المعادله :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخليه (V) × الشحنة الكليه (C)

وحيث ان الشحنة الكليه تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (عدد مولات الالكترونات المحذوفه عند كتابة التفاعل العام للخليه) في الشحنة الكليه لمول واحد من الالكترونات وتسمى بالفاراداي F :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخليه E°_{cell} × عدد مولات الالكترونات (n) × ثابت فاراداي (F)

⇨ الطاقة الكهربائيه = nFE°_{cell}

يمكن حساب ثابت فاراداي من حاصل ضرب عدد افوكادرو × شحنة الالكترون :

$$F = 6.023 \times 10^{23} * 1.6 \times 10^{-19}\ (C) \quad \rightarrow \quad F \cong 96500 \ \frac{C}{mol \cdot e}$$

سؤال (2-4): احسب ثابت فاراداي وبين وحداته ؟ الجواب اعلاه .

ان الطاقه الكهربائيه الناتجه من الخلايا الكلفانيه تساوي الطاقه الحره ولكن بعكس الاشاره :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

وكما تعرفنا سابقا على العلاقه بين طاقة كبس الحره القياسيه وثابت الاتزان ⇦ $\Delta G^\circ = -RT\ln K_{eq}$

وبالاستعاضة عن ΔG° : $-RT\ln K_{eq} = -nFE^\circ_{cell}$

وباعادة الترتيب : $E^\circ_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq}$

ويمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n}\ln K_{eq}$$

ملاحظه:تستخدم هذه المعادله فقط عند درجة حراره 25 ℃ أو 298 K

تمرين (4-9) : إحسب ΔG° لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة 25 ℃ : $3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه للزئبق = +0.85 V ، وللكروم -0.74 V ؟

$$2Cr \rightarrow 2Cr^{+3} + 6e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.74\ V$$

$$3\times\{Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2Hg\} \qquad E^\circ_{cathode} = +0.85\ V$$

$$3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.74\ V) + (+0.85) \gg E^\circ_{cell} = +1.59\ V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

$$\Delta G^\circ = 6\ mol \times 96500\ C/mol \times (+1.59)\ V \ggg \Delta G^\circ = -920610\ j/mol$$

تمرين (4-10) : لتفاعل الخلية القياسي الآتي عند درجة حرارة 25 ℃ : $2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$

إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^\circ_{I_2/I^-} = +0.53\ V$ ، $E^\circ_{Fe^{+3}/Fe} = +0.77\ V$ ، إحسب:

أ -جهد الخلية القياسي . ب -طاقة كبس الحرة القياسية . ج -ثابت الاتزانّ ؟

الحل /

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.53\ V$$

$$2Fe^{+3} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{+2} \qquad E^\circ_{cathode} = +0.77\ V$$

$$2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (-0.53V) + (+0.77) \gg E^\circ_{cell} = +0.24\ V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

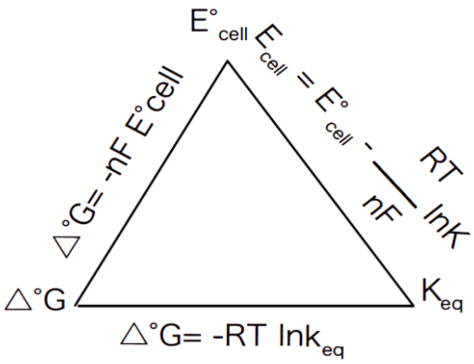
$$\Delta G^{\circ} = -2 \ \text{mol} \times 96500 \ \text{C/mol} \times (+0.24)\ \text{V} \ \ggg \ \Delta G^{\circ} = -46320 \ \text{j/mol}$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$+0.24\ \text{V} = \frac{0.026}{2} \ln K_{eq} \rightarrow K_{eq} = 1 \times 10^{8}$$

سؤال (4-4): اكتب العلاقة التي تربط ΔG° مع K_{eq} مع E°_{cell} وعرف الرموز التي تحتويها جميعها ؟

الحل /



سؤال (4-5) : عند الظروف القياسية اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ce^{+3} , Ce^{+4} إحسب K_{eq} و ΔG° لذلك التفاعل .إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية :

$E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0.77\ \text{V}$ و $E^{\circ}_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = +1.61\ \text{V}$ ؟

الحل /

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.77\ \text{V}$$

$$Ce^{+4} + e^{-} \rightarrow Ce^{+3} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +1.61\ \text{V}$$

$$Fe^{+2}_{(aq)} + Ce^{+4}_{(aq)} \rightarrow Fe^{+3}_{(aq)} + Ce^{+3}_{(eq)} :$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (-0.77\ \text{V}) + (+1.61) \ \gg \ E^{\circ}_{cell} = +0.84\ \text{V}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$\Delta G^{\circ} = 1 \ \text{mol} \times 96500 \ \text{C/mol} \times (+0.84)\ \text{V} \ \ggg \ \Delta G^{\circ} = -81060 \ \text{j/mol}$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$+0.84\ \text{V} = \frac{0.026}{1} \ln K_{eq} \rightarrow K_{eq} = 1.1 \times 10^{14}$$

سؤال (4-20): لماذا يجب ان يكون جهد الخليه موجباً ؟

الحل / نعلم ان التغيير في طاقة كبس ΔG° أو ΔG يكون ذو قيمه سالبه اذا كان التفاعل يحصل بصورة تلقائيه وترتبط E°cell و Ecell مع ΔG° و ΔG على التوالي بالعلاقات الآتية : $\Delta G^{\circ} = -nF\ E^{\circ}cell$ و $\Delta G = -nF\ Ecell$ لذلك يجب أنّ تكون قيم E°cell أو Ecell ذات قيمة موجبة لتكون ΔG° و ΔG سالبة .

سؤال (4-37): احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي : $Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$ علما ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13\ V$ ؟

الحل /

$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.14\ V$$

$$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.13\ V$$

$$Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.14) + (-0.13) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.01\ V$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq} \gg +0.01\ V = \frac{0.026}{2} \ln K_{eq} \gg K_{eq} = 2.16$$

اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست) :

قد نحتاج في احيان كثيره الى التعامل مع خلايا كهربائيه ذات تراكيز تختلف عن (1M) لذلك تم ايجاد علاقه تربط جهد الخليه غير القياسي مع تراكيز مكونات الخليه سميت بمعادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

حاصل القسمة $(Q) = \frac{[\text{تراكيز الايونات الناتجة}]^{\alpha}}{[\text{تراكيز الايونات المتفاعلة}]^{\alpha}}$ ، α : عدد مولات الايونات حسب معادلة التفاعل الموزونه .

وعند درجة 25 °C يمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln Q$$

مثلاً يمكن كتابة معادلة نيرنست للخليه التاليه التي جهدها القياسي يساوي $+0.25\ V$: $Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$ عند 25 °C كالاتي :

$$E_{cell} = (+0.25) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^+]^2}$$

ملاحظات :

1) تراكيز المواد الصلبه والسائله تساوي واحد لذلك لاتكتب في حاصل التفاعل Q
2) عند ربط قطبين مختلفين بالتركيز وكلاهما لنفس العنصر نعتبر القطب الاقل تركيز هو الانود والاعلى تركيز هو الكاثود
3) لايعتمد جهد الخليه الغير قياسي في تحديد تلقائية التفاعل ويقتصر ذلك على جهد الخليه القياسي
4) لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً

سؤال (4-40): اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Zn^{+}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = -0.80\ V$ اجب عماياتي :

① ماذا تتوقع اذا عملت خليه فولتائيه تحتوي على لوحي من الخارصين والفضه في محاليل من الكتروليتاتهم تركيز كل منها 1M أي من اللوحين تقل كتلته وأي منه سوف تزداد ولماذا ؟

② ماقيمة الطاقة الحره لخليه فولتائيه متكونه من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضه في محلول من ايونات الفضه تركيزه 0.1 M ؟

الحل /

①

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.76\ V$$

$$2Ag^+ + e^- \rightarrow 2Ag \qquad E^\circ_{cathode} = +0.80\ V$$

$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2Ag \qquad E^\circ_{cell} = +1.56\ V$$

بما ان جهد الخليه موجب فالتفاعل تلقائي كما هو مكتوب اي ان الزنك يتأكسد (يذوب) تقل كتلته والفضه يختزل (يترسب) تزداد كتلته

②

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E_{cell} = (+1.56\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \gg E_{cell} = +1.5\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +1.5\ V \rightarrow \Delta G = -289500\ j/mol$$

تمرين (11-4) : باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد أنّ E_{cell} للخلية تساوي 0.73 V عند 25 ℃ افترض أنّ $[Zn]^{+2} = 0.1\ M$ وضغط غاز الهيدروجين = 1 atm إحسب التركيز المولاري لايونات H^+ إذا علمت أنّ $E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00\ V) \gg E^\circ_{cell} = +0.76\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$

$$0.45V = 0.76 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[H^+]^2} \gg [H^+] = 0.1M$$

تمرين (12-4) : احسب E°_{cell} ، E_{cell} ، ΔG للخلية الآتية: $Mg\,|\,Mg^{+2}\ (0.05\ M)\,||\,Sn^{+2}\ (0.04\ M)\,|\,Sn$ اذاعلمت ان جهود الاختزال القياسيه للقصدير = -0.14 V وللمغنيسيوم = -2.37 V ؟

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.37\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^\circ_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \gg E^\circ_{cell} = +2.23\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \gg E_{cell} = +2.227\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \rightarrow \Delta G = -429811\ j/mol$$

سؤال (4-6): اكتب معادلة نيرنست وعرف جميع الرموز التي تحتويها ؟

سؤال (4-7): إحسب E°_{cell} , E_{cell} , ΔG لتفاعلات الخلايا الآتية :

$$Mg_{(S)} + Sn^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Mg^{+2}{}_{(aq)} + Sn_{(S)} \quad ; \quad [Mg^{+2}] = 0.05M \; , \; [Sn^{+2}] = 0.04M$$

$$3Zn_{(S)} + 3Cr^{+3}{}_{(aq)} \rightarrow 3Zn^{+2}{}_{(aq)} + 2Cr_{(S)} \quad ; \quad [Cr^{+3}] = 0.01M \; , \; [Zn^{+2}] = 0.001M$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و

$E^{\circ}_{Mg^{+2}/Mg} = -2.37\ V$

الحل /

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +2.37\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +2.23\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +2.227\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -429811\ j/mol$$

والمعادله الثانيه :

$$3Zn \rightarrow 3Zn^{+2} + 6e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.76\ V$$

$$2Cr^{+3} + 6e^- \rightarrow 2Cr \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.74\ V$$

$$3Zn + 2Cr^{+3} \rightarrow 3Zn^{+2} + 2Cr$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76\ V) + (-0.74\ V) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.02\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]^3}{[Cr^{+3}]^2}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{6} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.07\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -6 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.07\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -40530\ j/mol$$

سؤال (4-24): خلية كلفانّية تفاعلها العام في درجة 25 ℃ :

$$Cu^{+2}{}_{(aq)}[0.01\ M] + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}{}_{(aq)}[0.1\ M]$$

وجهدها القياسي يساوي = 0.74 V + إحسب التغيير في الطاقة الحرة ؟

الحل /

$$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$
$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$
$$Cu^{+2}{}_{(aq)} + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}{}_{(aq)}$$
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Cd^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$
$$E_{cell} = (+0.74\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \gg E_{cell} = +0.71\ V$$
$$\Delta G = -nFE_{cell}$$
$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.71\ V \rightarrow \Delta G = -137030\ j/mol$$

سؤال (4-25): إحسب التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية الآتي : $Mg\ |\ Mg^{+2}\ (1\ M)\ ||\ Br^{-1}\ (0.1\ M)\ |\ Br_2\ (1\ atm)\ |\ Pt$

في درجة 25 °C إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية للمغنيسيوم = -2.37 V ، وللبروم = +1.07 V ؟

الحل /

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.3\ V$$
$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^\circ_{cathode} = +1.07\ V$$
$$Mg_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow Mg^{+2}{}_{(aq)} + 2Br^-{}_{(aq)}$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$E^\circ_{cell} = (+2.3\ V) + (+1.07\ V) \gg E^\circ_{cell} = +3.44$$
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}][Br^-]^2}{1} \gg E_{cell} = (+3.44\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[1][0.1]^2}{1}$$
$$E_{cell} = +3.50\ V \Rightarrow \Delta G = -nFE_{cell}$$
$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +3.50\ V \rightarrow \Delta G = -675500\ j/mol$$

سؤال (4-26): ما مقدار التغيير في الطاقة الحرة للخلية الآتية في درجة 25 °C علما أنّ : $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لتلك الخلية:

$$2H^+{}_{(aq)}[1\ M] + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}[0.01\ M]$$

الحل /

$$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$
$$2H^+{}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}$$
$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq} \gg E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{2} \ln 2.3 \times 10^4 \gg E^\circ_{cell} = 0.13\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Pb^{+2}]}{[H^+]^2} \gg E_{cell} = 0.13 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[1]^2} \gg E_{cell} = 0.189\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \gg \Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.189\ V \gg \Delta G = -36515\ j/mol$$

سؤال (4-8) : إحسب جهد الخليه القياسي لخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{+2} و SHE وكم سيكون جهد الخلية E_{cell} إذا كان : $[H^+] = 1.8\ M$, $P_{H_2} = 1\ atm$, $[Zn^{+2}] = 0.45\ M$ إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.76\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.00\ V$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.76\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$

$$E_{cell} = (+0.76\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.45]}{[1.8]^2} \gg E_{cell} = +0.79\ V$$

سؤال (4-14): احسب جهد قطب غاز H_2 في $25\ ℃$ وضغط $1\ atm$ اذا علمت ان PH محلوله الالكتروليتي = 1 ؟

الحل /

ملاحظه : لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً .

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad PH = 1 \gg [H^+] = 0.1$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[H^+]^2} \gg E_{cell} = 0.00 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \gg E_{cell} = -\ 0.059\ V$$

سؤال (4-21): إحسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين إذا كأنّ جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي -0.82 V وجهد اختزاله القياسي $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

في هذه الحاله نتعامل مع القطب كما لو كان خليه ونطبق معادلة نيرنست على جهد اختزاله حصراً :

$$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$$

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.82 = -0.76 - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]} \Rightarrow [Zn^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-22): إحسب جهد خلية دانيال إذا علمت أنّ تركيز كبريتات الخارصين 0.1 M وتركيز كبريتات النحاس 0.01 M في درجة 25°C وأنّ الجهد القياسي للخلية يساوي 1.10 V ؟

الحل /

نكتب تفاعل نصفي خلية دانيال حيث ان قطب الخارصين آنود(تأكسد)والنحاس كاثود(أختزال):

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = 1.10\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \Rightarrow E_{cell} = +1.07\ V$$

سؤال (4-27): خلية فولتائية في درجة 25 °C تفاعلها العام : $Sn^{+2}{}_{(aq)} + Ni_{(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}{}_{(aq)}$

إذا علمت أنّ جهد الخلية غير القياسي يساوي +0.17 V إحسب تركيز ايونات النيكل علما ان قطب القصدير في ظروفه القياسيه ، وجهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$ ؟ استفد : ln 0.01 = -4.6

الحل /

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Ni + Sn^{+2} \rightarrow Sn + Ni^{+2}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.14) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.11\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$+0.17 = (+0.11\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[1]}$$

$$-4.6 = \ln [Ni^{+2}] \equiv \ln 0.01 = -4.6 \gg [Ni^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-29): خلية كلفأنّية في درجة 25 °C احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه 0.01 M إحسب الاس الهيدروجيني PH لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت أنّ مقدار الطاقة الحرة(غير القياسيه) لتفاعل الخلية 48.25 kJ/mol – وأنّ جهد اختزال قطب النيكل القياسي = -0.25 V ؟

الحل /

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.25\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$

$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.25\ V) + (0.00) \gg E^\circ_{cell} = +0.25\ V$$

نحول وحدة Kj الى j : $-48.25\ kJ/mol \times 1000 \Rightarrow -49250\ j/mol$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \gg -48250 = -2 \times 96500 \times E_{cell} \Rightarrow E_{cell} = +0.25\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^+]}$$

$$+0.25 = +0.25 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+] = 0.1\ M$$

$$PH = -\log [H^+] \Rightarrow PH = -\log(0.1) \Rightarrow PH = 1$$

سؤال (4-30) : إذاعلمت أنّ جهد الخلية الآتية: $Sn\,|\,Sn^{+2}\ (?\ M)\,||\,Ag^+\ (1\ M)\,|\,Ag$ عند درجة 25 ℃ يساوي 0.9992 V جد تركيز ايونات القصدير في محلول القطب علما أنّ قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية : $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$ ، $E^\circ_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ ؟

الحل /

$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.14\ V$$

$$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow Ag \qquad E^\circ_{cathode} = +0.80\ V$$

$$Sn + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{+2} + Ag$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.14\ V) + (+0.80) \gg E^\circ_{cell} = +0.94\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[Ag^+]^2}$$

$$+0.9992 = (+0.94\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[1]^2} \gg [Sn^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-39): خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فأنخفض جهد الخليه بمقدار 0.0592 V عن جهده القياسي ، احسب تركيز ايونات القطب حينئذ ؟ (استفد : $\ln 100 = 4.6$)

الحل /

قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي هو قطب النحاس : $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ ، نفترض جهده القياسي α

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} \gg \cancel{\alpha} - 0.0592 = \cancel{\alpha} - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$\Rightarrow [Cu^{+2}] = 0.01\ M$$

الخلايا الالكتروليتيه :

احد انواع الخلايا الكهروكيميائيه من النوع المستهلك للتيار حيث تتحول فيها الطاقه الكهربائيه الى طاقه كيميائيه وتجري تفاعلاتها بشكل غير تلقائي ولها تطبيقات مهمه في الصناعه منها :

خلايا التحليل الكهربائي : هي الخلايا التي يحدث فيها تفاعل كيميائي نتيجة امرار تيار كهربائي في محاليلها حيث يحدث تفاعل اكسده عند الانود للايونات السالبه وتفاعل اختزال عند الكاثود للايونات الموجبه فتتحرر او تترسب نتيجة لذلك المواد عند الاقطاب المخالفه لها في الشحنه باعداد متساويه من المكافئات الغراميه .

خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم : تتكون من قطبين من البلاتين او الكربون مغمورين في منصهر كلوريد الصوديوم مربوطين الى مصدر تياركهربائي خارجي وعند بدء عملية التحليل الكهربائي يحدث اختزال لايونات الصوديوم الموجبه مكونا فلز الصوديوم عند الكاثود $(Na^{+} + e^{+} \rightarrow Na)$ وعند الانود تحدث عملية اكسده لايونات الكلور السالبه مكونا غاز الكلور $(2Cl^{-} + 2e^{-} \rightarrow Cl_2)$ ويجب ابقاء الصوديوم مفصولا عن الكلور حتى لايتفاعلا مرة اخرى .

خلايا الطلاء الكهربائي : تستخدم لطلاء فلز معين بطبقه من فلز اخر لحمايته من التاكل والصدأ ولاضفاء جماليه عليه ، وتتكون من قطبين الانود ويمثله الفلز النقي المراد الطلاء به والكاثود ويمثله السطح المراد طلاءه . وكلاهما مغموران في املاح الفلز النقي المراد الطلاء به ، وتعتمد جودة الطلاء على : ان تكون شدة التيار المستعمله ضعيفه وان يكون تركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به قليل .

قانونا فاراداي :

قانون فاراداي الأول : تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية .

قانون فاراداي الثاني: تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة .

ملاحظات :

1) لغرض استعمال العلاقات المطلوبة في القياسات الكهربائية من الضروري معرفة الوحدات المستعملة : التيار الكهربائي (I) ووحدته الامبير A ، الشحنة الكهربائية (Q) ووحدتها الكولوم C ، عدد مولات الالكترونات (n) ووحداتها mol.e- ، ثابت فاراداي (F) 96500 C / mole وأن الفاراداي الواحد يعادل شحنة مول واحد من الالكترونات . أي يعادل شحنة مقدارها

الكترون ، 6.023×10^{23} فرق الجهد (V) ووحداته الفولت ويعرف بانه : فرق الجهد اللازم لكي يسبب انتقال تيار مقداره أمبير واحد خلال وسيط ناقل مقاومته اوم واحد.

2) عند الكاثود تختزل ايونات الفلز (تترسب) وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنه موجبه في المحلول مثل H_2 (لانها تختزل)

3) عند الانود تتأكسد ذرات الفلز (تذوب) في المحلول وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنه سالبه مثل Cl_2 ، O_2 (لانها تتأكسد)

يمكن حساب الشحنه الكهربائيه بطريقتين حسب الوحده المستعمله :

بالكولوم (C) $\quad Q = I(A) \times t(s)$

بالمول .الكترون (mol. e) $\quad Q = \frac{I \times t}{F}$

ولربط عدد المولات (كمية الماده المترسبه على الكاثود أو الذائبه من الانود أو المتحررة كغازات) مع كمية الشحنة الكهربائيه الماره فاننا نستخدم العلاقات التاليه :

$Q = n_x \times \frac{n_e}{1}$ أو $n_x = Q \times \frac{1}{n_e}$ أو $n_x(mol) = Q(mol.e^-) \times \frac{1\ (mol)}{n_e(mol.e^-)}$

n_e : عدد مولات الالكترونات المفقوده أو المكتسبه حسب معادلة تفاعل نصف الخليه الموزونة

n_x : عدد المولات العمليه (الحقيقيه) للماده المترسبه أو الذائبه المتحرره كغازات ويمكن ايجادها ايضاً حسب العلاقات :

$$n = \frac{V}{22.4} \quad ، \quad n = \frac{PV}{RT} \quad ، \quad n = M\,V \quad ، \quad n = \frac{m}{M}$$

كما يمكن حساب عدد الذرات أو الجزيئات المترسبه أو الذائبة أو عدد الالكترونات الماره في الخليه حسب العلاقات :

$$N_{Atoms} = n_x \times N_A \quad ، \quad N_{Moleculars} = n_x \times N_A \quad ، \quad N_{Electrons} = Q \times N_A$$

N_A = عدد افوكادرو (6.023×10^{23})

تمرين (4-13) : ما شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200s ليرسب 3g من الذهب عند الكاثود ، الكتله الذريه للذهب 197 g/mol ؟

الحل /

$$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{3}{197} \rightarrow n = 0.015\ mol$$

وحسب معادلة الاختزال نلاحظ أنّ كل $3\ mol/e^-$ ترسب 1 mol من الذهب :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.015 \times \frac{3}{1} \rightarrow Q = 0.045\ mol.e^-$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.045 = \frac{I \times 200}{96500} \rightarrow I = 21.7\ A$$

تمرين (4-14) : محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2M وحجمه 600 mL امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5

A إحسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس ؟

الحل /

$$600\ mL \div 1000 \rightarrow 0.6\ L$$

نجد عدد المولات الكلية للمحلول قبل امرار التيار :

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \times V \rightarrow n = 0.2 \times 0.6 \gg n = 0.12\ mol$$

نجد عدد المولات التي يجري عليها التحلل الكهربائي :

$$0.12\ mol - 0.03\ mol = 0.09\ mol$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

وحسب معادلة الاختزال نلاحظ أنّ كل $2\ mol.e^-$ ترسب 1 mol من النحاس :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.09\ mol \times \frac{2}{1} \gg Q = 0.18\ mol$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.18 = \frac{96.5 \times t}{96500} \gg t = 180\ s$$

سؤال (4-10): احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو : $2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$ فإذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25 °C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول ؟

(معلومة : 1atm = 760 mm.Hg)

الحل /

نحول الضغط من mm.Hg إلى atm :

$$755 \div 760 = 0.99\ atm$$

$$PV = nRT \Rightarrow 0.99 \times 0.08 = n \times 0.082 \times 298 \Rightarrow n = 0.003\ g/mol$$

وحسب التفاعل النّصفي للتحليل الكهربائي للماء نجد أنّ كل $4\ mol/e^-$ ترسب 1 mol من الاوكسجين :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.003 \times \frac{4}{1} \gg Q = 0.012\ mol.e^-$$

سؤال (4-11): يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 h خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي تحتوي الخلية الاولى على محلول $AgNO_3$ في حين تحتوي الثانية على $CuCl_2$ وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة في الخلية الاولى ،

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانّية. ، ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير ؟

الحل /

$$n_{Ag} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Ag} = \frac{2}{108} \Rightarrow n_{Ag} = 0.02\ mol$$

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{1}{1} \gg Q = 0.02\ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه هذه هي نفسها سوف تمر في الخليه الاخرى لانهما مربوطتان على التوالي :

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu^{+2}} = 0.02 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu^{+2}} = 0.01 \ mol$$

$$n = \frac{m}{M} \gg 0.01 = \frac{m}{63.5} \gg m_{Cu} = 0.64 \ g$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $3.75 \ h \times 3600 \frac{s}{h} \Rightarrow 13500 \ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.02 = \frac{I \times 13500}{96500} \gg I = 0.14 \ A$$

سؤال (4-18): ما هو التيار بالامبير A اللازم لترسيب 5g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه 3+ ؟

الحل /

معادلة الترسيب (الاختزال) : $Au^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Au$

$$n_{Au} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Au} = \frac{5}{197} \Rightarrow n_{Au} = 0.025 \ mol$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.025 \times \frac{3}{1} \gg Q = 0.075 \ mol.e^{-}$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $1 \ h \times 3600 \frac{s}{h} \Rightarrow 3600 \ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.075 = \frac{I \times 3600}{96500} \gg I = 2.01 \ A$$

سؤال (4-31): أمرر تياراً كهربائياً شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما أنّ الكتلة الذرية للنحاس = 63 g/mol ؟

الحل /

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 965}{96500} \gg Q = 0.1 \ mol.e^{-}$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu} = 0.1 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu} = 0.05 \ mol$$

$$n_{Cu} = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.05 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 3.15 \ g$$

(عدد الذرات) $n_A = n_x \times N_A \gg n_A = 0.05 \times 6.023 \times 10^{23} \gg n_A = 3 \times 10^{22}$

سؤال (4-32): يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز .إحسب الكتلة الذرية للفلز المترسب ؟

الحل /

المعادلة العامه لترسيب فلز احادي التكافؤ : $X^+ + e^- \rightarrow X$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(3Min \times 60 \frac{s}{Min}\right) + 13 = 193\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{3 \times 193}{96500} \gg Q = 0.006\ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_x = 0.006 \times \frac{1}{1} \gg n_x = 0.006\ mol$$

$$n_x = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.006 = \frac{0.648}{63} \Rightarrow M = 108\ g/mol$$

سؤال (4-33): إحسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP ؟ (معلومة : الحجم المولي لاي غاز عندSTP يساوي 22.4 L) ؟

الحل /

معادلة تحرر غاز الاوكسجين (اختزال ايوناته) هي : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

وحسب المعادلة نلاحظ ان كل $4\ mol.e^-$ يحرر مول واحد(حجم مولي واحد) من الاوكسجين لذلك لكي يتحرر ضعف الحجم المولي يجب ان يتحرر مولين من الاوكسجين وهذا يتطلب $8\ mol.e^-$. وبما ان كل $1\ mol.e^-$ يحتوي على عدد افوكادرو من الالكترونات يمكن ايجاد عدد الالكترونات اللازمه حسب المعادله :

$$N_{Atoms} = n_{mol/e^-} \times N_A \gg N_{Atoms} = 8 \times 6.023 \times 10^{23} \gg N_{Atoms} = 48.16 \times 10^{23}\ e^-$$

سؤال (4-34): إحسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والأوكسجين على قطبي الخلية ؟

الحل /

معادله تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض عدد جزيئات الاوكسجين X وعدد جزيئات الهيدروجين 2X لذلك فأن :

$$X + 2X = 36.12 \times 10^{21} \gg X = 12.04 \times 10^{21}$$

$$N_{Moleculars} = n_x \times N_A \gg 12.04 \times 10^{21} = n_{O_2} \times 6.023 \times 10^{23} \gg n_{O_2} = 0.02\ mol$$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

نلاحظ ان كل $4\ mol/e^-$ يحرر $1\ mol$ من الاوكسجين :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{4}{1} \gg Q = 0.08\ mol$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(2h \times 3600 \frac{s}{h}\right) + 520\ s \gg 7720\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.08 = \frac{I \times 7720}{96500} \gg I = 1\ A$$

سؤال (4-35): اراد احد الصاغة طلاء خاتم من الذهب فامرر تياراً كهربائياً شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ أنّه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ، الكتلة الذرية للذهب =197 ؟

الحل /

معادلة ترسيب (اختزال) الذهب : $Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$

كمية الكهربائيه المستعمله هي فقط 75 % « $I = I \times \frac{75}{100}$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 0.75 \times 9.65}{96500} \gg Q = 0.00075 \ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Au} = 0.00075 \times \frac{1}{3} \gg n_{Au} = 0.0003 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.0003 = \frac{m}{197} \Rightarrow m = 0.06 \ g$$

سؤال (4-36): عند امرار 0.2 mol.e- في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448 L من الهيدروجين في STP احسب كتلة النحاس المترسبه ؟ الكتله الذريه للنحاس = 63 ؟

الحل /

معادلة تحرر (اختزال) غاز الهيدروجين : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

ان كل 1 mol من غاز الهيدروجين يشغل في STP حجماً مقداره 22.4 L وبما ان المتحرر هو 0.448 L فأن عدد مولات الهيدروجين :

$$\frac{1}{22.4} = \frac{n_{H_2}}{0.448} \gg n_{H_2} = \frac{0.448}{22.4} \gg n_{H_2} = 0.02 \ mol$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{2}{1} \gg Q = 0.04 \ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه التي تم بواسطتها ترسيب النحاس = كمية الكهربائية الكليه الماره – كميه الكهربائيه المستهلكه في تحرر غاز الهيدروجين :

$$0.2 \ mol.e^- - 0.04 \ mol.e^- = 0.16 \ mol.e^-$$

معادلة ترسيب (اختزال) النحاس : $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu} = 0.16 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu} = 0.08 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.08 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 5.04 \ g$$

سؤال (4-38): في خليه تحليل الماء كهربائيا في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانيه فتحرر غاز ي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخليه وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L اكتب معادلتي نصفي الخليه والتفاعل العام لها ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار ؟

الحل /

معادلة تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض حجم الاوكسجين X وحجم الهيدروجين 2X لذلك فأن : $X + 2X = 0.0672\ L \gg X = 0.0224\ L$

حجم الاوكسجين = 0.0224 L وحجم الهيدروجين : $2 \times 0.0224 = 0.0448\ L$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ نلاحظ ان كل $4\ mol.e^-$ يحرر 1 mol من الاوكسجين (والذي يشغل عند STP حجماً مقداره 22.4 L) وعليه فأن كمية الكهربائيه التي تحرر 0.0224 L من الاوكسجين هي :

$$\frac{4}{22.4} = \frac{Q_{O_2}}{0.0224} \gg Q_{O_2} = \frac{4 \times 0.0224}{22.4} \gg Q_{O_2} = 0.004\ mol.e^-$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(3Min \times 60 \frac{s}{Min}\right) + 13\ s = 193\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.004 = \frac{I \times 193}{96500} \gg I = 2\ A$$

وزاري 1 (1990/ د1) : امرر تيار كهربائي شدته 19.3 A لمدة 5 min في محلول نترات الفضه فكان وزن الفضه المترسب على الكاثود 6.48 g احسب : 1) الكتله الذريه للفضه 2) حجم غاز الاوكسجين المتحرر في STP ؟

البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود :

عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين :بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها.

بطارية الخزن الرصاصيه :

تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثر بقليل من 2V تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والاخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا مربوطه على التوالي تعمل كخلية كلفانية جهدها 6V أو 12 V 0 وتجري فيها التفاعلات الاتيه :

Anode: $Pb_{(S)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(S)} \downarrow + 2e^-$

Cathode: $PbO_{2(S)} + 4H^+{}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(aq)} \downarrow + 2H_2O_{(l)}$

$Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)} \rightarrow 2PbSO_{4(S)} \downarrow + 2H_2O_{(l)}$

عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض .وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج $Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)}$ يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $2PbSO_{4(S)} \downarrow$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه(كثافته) .

سؤال اثرائي : لماذا تتلف بطارية السياره بالشحن الزائد أو استهلاكها كلياً بدون اعادة الشحن ؟

س : لماذا يزداد جهد خلية الخزن الرصاصية عند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود وعند خفض تركيز محلول قطب الأنّود؟

ج / عند خفض تركيز محلول قطب الأنّود يقل جهد الاختزال(يزداد جهد تأكسده)وعند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود يزداد جهد اختزاله، فيزداد فرق الجهد بين القطبين وبالتالي يزداد جهد الخلية وذلك لكون أنّ جهد الخليه يمثل الفرق بين جهد اختزال قطبي الأنّود والكاثود .

الخلية الجافة (خارصين – كاربون):

عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون(كرافيت)وكلوريد الامونيوم NH_4Cl وتجري فيها التفاعلات الاتيه :

$$Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2e^- \qquad \text{Anode}$$

$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad \text{Cathode}$$

$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

مواصفاتها : تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

سؤال(4-19) : مم يتكون أنّود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها ؟

الحل / اعلاه .

(من احسن عمله بلغ أمله)